

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002)

PCT

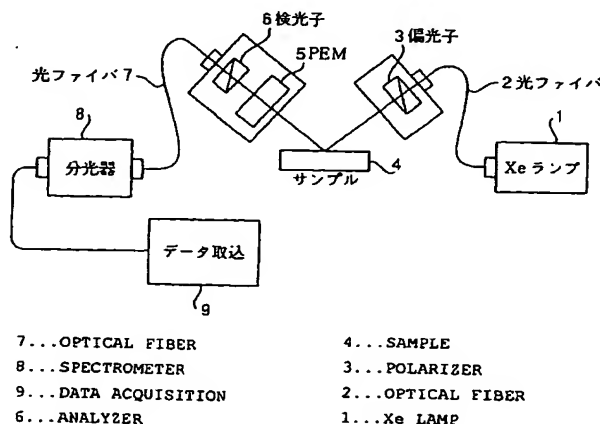
(10) 国際公開番号  
WO 02/095372 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: G01N 21/21, G01J 4/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04932
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 22 日 (22.05.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-152848 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001) JP  
特願2001-152849 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001) JP  
特願2002-122579 2002 年 4 月 24 日 (24.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社堀場製作所 (HORIBA, LTD.) [JP/JP]; 〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 Kyoto (JP). 株式会社堀場ジョバンイボン (HORIBA JOBIN YVON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒134-0081 東京都江戸川区北葛西4丁目13番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ナバトバール・ガバイン・ナタリア (NABATOVA-GABAIN, Nataliya) [IL/JP]; 〒167-0043 東京都杉並区上荻4丁目19番22号 永谷マンション902 Tokyo (JP). 和オ容子 (WASAI, Yoko) [JP/JP]; 〒464-0848 愛知県名古屋市中千種区春岡1丁目29番12号 春岡マンション3B Aichi (JP).
- (74) 代理人: 井ノ口 壽 (INOUCHI, Hisashi); 〒160-0021 東京都新宿区歌舞伎町2丁目45番7号 大喜ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 規則4.17に規定する申立て:  
— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

[続葉有]

(54) Title: THIN-FILM CHARACTERISTIC MEASURING METHOD USING SPECTROELLIPSOMETER

(54) 発明の名称: 分光エリプソメータを用いた薄膜特性計測方法



(57) Abstract: A thin-film characteristic measuring method using spectroellipsometer wherein a combination model of the thicknesses of the layers and complex refractive index is made, fitting with a measured spectrum is repeated finitely by varying the model and angle of incidence, and thereby the thin film structure and the dependence of the dielectric constant on wavelength are determined with high accuracy. A method for determining the composition of a compound semiconductor layer on a substrate wherein a combination model of the thicknesses of the layers and complex refractive index is made, fitting with a measured spectrum is repeated finitely by varying the model and angle of incidence, and thereby the thin film structure, the dependence of the dielectric constant on wavelength, and composition ratio are determined with high accuracy. A method for determining the composition of a polycrystalline compound semiconductor using a spectroellipsometer wherein the concentration of atoms of interest in a polycrystalline compound semiconductor is finally determined from data collected using an ellipsometer by a novel approximate calculation method.

[続葉有]



添付公開書類：  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

分光エリプソメータを用いた薄膜特性計測方法を提供する。本発明方法による分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法では、各層の膜厚や複素屈折率等の組み合わせモデルを設定し、測定スペクトルとのフィッティングをモデルや入射角度を変えて有限繰り返し行うことにより、薄膜構造および誘電率の波長依存性を精度よく正確に決定する。また、本発明方法による基板上の化合物半導体層の組成決定方法では、膜厚や複素屈折率などの組み合わせモデルを設定し、測定スペクトルとのフィッティングを、モデルや入射角度を変えて有限繰り返し行うことにより、薄膜構造および、誘電率の波長依存性、組成比を精度よく正確に決定する。また、本発明方法による分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法では、エリプソメータを用いて得たデータから、新しい近似計算方法を用いることで最終的に多結晶化合物半導体中の注目原子の濃度を算出することができる。

## 明 細 書

## 分光エリプソメータを用いた薄膜特性計測方法

## 技術分野

本発明は、分光エリプソメータを用いた薄膜特性計測方法、さらに詳しく言えば、分光エリプソメータを用いて様々な基板上に形成された薄膜の膜厚や光学定数を決定する方法、結晶化合物半導体層の組成決定方法、および多結晶化合物半導体の組成決定方法に関する。

## 背景技術

(分光エリプソメータにおける一般的な背景技術)

分光エリプソメータを用いて入射光と反射光の偏光変化量を測定し、その結果から膜厚 ( $d$ )、複素屈折率 ( $N = n - ik$ ) を算出することができる。偏光変化量 ( $\rho$ ) は  $\rho = \tan \phi \exp(i\Delta)$  で表され、波長 ( $\lambda$ )、入射角度 ( $\phi$ )、膜厚、複素屈折率等のパラメータに依存するので、その関係は次のようになる。

$$(d, n, k) = F(\Psi, \Delta, \lambda, \phi)$$

入射角度を固定した場合、単一波長エリプソメータでは、( $d, n, k$ ) の 3 つの未知数に対し、2 つの独立変数しか測定できないので、 $d, n, k$  の内のいずれか一つを既知として固定する必要がある。単一波長でも入射角度を変えると測定変数は増加する。しかしながら、入射角度 ( $\phi$ ) の違いによる ( $\Psi\phi_i, \Delta\phi_i$ ) 対の中に強い相関関係があるため、 $d, n, k$  を精度良く求めることは難しい。

分光エリプソメータを用いて測定された基板上に形成された単層および多層薄膜の偏光変化を表している測定スペクトル ( $\Psi_E(\lambda_i), \Delta_E(\lambda_i)$ ) は、前記基板の  $n, k$  情報、各層の  $d, n, k$  の情報のすべてを含んでいるが、これから、前記基板の  $n, k$  情報、各層の  $d, n, k$  の情報の唯一の組み合わせを算出することはできない (基板のみの場合を除く)。この前記唯一の組み合わせを

探す方法は、分光エリプソメータデータの解析と呼ばれる。解析を行うときは、前記基板の  $n$ 、 $k$  情報、各層の  $d$ 、 $n$ 、 $k$  の情報を利用してモデルをたてる。この中の基板や各層の  $n$ 、 $k$  情報には、リファレンス（既知のテーブルデータ）や分散式、または似たような材質の単層薄膜の光学定数を使用する。

分散式とは、物質の誘電率の波長依存性を示す式であり、近赤外から紫外線領域では、この誘電率  $\varepsilon(\lambda)$  は材料の構成原子の結合様式から決定される。分散式として、調和振動子をもとにした計算式、量子力学をもとにした計算式、経験式等が知られており、通常 2 つ以上のパラメータを含んでいる。前述したモデルに含まれているすべての未知数（各層の厚さや、分散式パラメータ、混合比など）を変化させながら、測定データにあわせていく。これをフィッティングといい、このフィッティングの結果、各層の膜厚や混合比などが求まり、分散式パラメータからは、材料の誘電率  $\varepsilon(\lambda)$  を計算することができる。材料の誘電率と屈折率は下記の関係にある。

$$\varepsilon = N^2$$

なお、ここで、本発明方法で頻繁に使用するフィッティングについて簡単に説明しておく。

（フィッティングの結果の  $\chi^2$  の意味）

$N$  個の測定データ対  $Exp(i=1, 2, \dots, N)$  と前記モデルの対応する  $N$  個のモデルの計算データ対  $Mod(i=1, 2, \dots, N)$  とし、測定誤差は正規分布をするとし、標準偏差を  $\sigma_i$  とすると、平均二乗誤差 ( $\chi^2$ ) は、次のようにして与えられる。

$$\chi^2 = [1 / (2N - P)] \sum_{i=1}^N (Exp - Mod)^2 / \sigma_i^2$$

ここで、 $P$  は、パラメータの数である。 $\chi^2$  が小さいということは測定結果とモデルの一致度が大きいということに他ならないから、複数のモデルについて比較するときに、 $\chi^2$  の最も低いものがベストモデルということになる。

前述した偏光変化量は、光が通る体積、（位相角 ( $\beta$ )  $\times$  ビーム径の面積）で表すことができる。位相角 ( $\beta$ ) は次の式で表される。

$$\beta = 2\pi (d/\lambda) (N_0^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}$$

ビーム径が一定とすると偏光変化量は次のようになる。

$$\text{偏光変化量} \propto \text{膜厚}(d) \times \text{複素屈折率}(N) \times f(\phi)$$

ここにおいて、 $\phi$ は入射角である。膜厚( $d$ )が薄く、複素屈折率( $N$ )が低ければ、位相角( $\beta$ )の変化が小さくなり、測定が困難になる可能性が出てくる。

また、前述した式のとおり、入射角の正しさによって、偏光変化量の値も変わる。したがって、何らかの方法で、入射角を正しく求める必要がある。正しい入射角度が決定できることにより偏光変化量の値も正しく求めることが可能となる。

さらに化合物半導体層の場合はその組成比を正確に知りたい、または一定の範囲内に保ちたいという強い要請がある。化合物半導体( $A_{(1-x)} B_x$ )層の複素屈折率 $N$ は、 $x$ の値にしたがって決まる。例えば、原子Aと原子Bの化合物半導体 $A_{(1-x)} B_x$ 層が基板A上に形成されており、さらに、組成比 $x$ が低い場合には、基板の $n_0$ ,  $k_0$ と化合物半導体層の $n_j$ ,  $k_j$ の違いがほとんどなくなり、偏光変化量が小さくなる。ここから、本件発明者等は、入射角度を正確に求めることが重要であると考え(図18, 19参照)。

最近、多結晶化合物半導体などで、その中の特定の層の原子(注目原子)の濃度等について測定したいという強い要請がある。

本発明では、様々な理由により、1つの分散式では膜の誘電率の波長依存性を特定できないかまたは困難な場合についても問題にして、有効媒質論(Effective Medium Theory)を利用して、有効誘電率(Effective Dielectric Function)を計算する。

一般的に、例えばホスト材料中に様々な誘電率を持つ $N$ 個の物質(ゲスト)が混ざり合っている場合、有効誘電率( $\epsilon$ )は、下記の様に表される。

$$(\varepsilon - \varepsilon_h) / (\varepsilon + k \varepsilon_h) = \sum_{j=1}^N f_j (\varepsilon_j - \varepsilon_h) / (\varepsilon_j + k \varepsilon_h)$$

この時、 $\varepsilon_h$  はホストの誘電率を、 $\varepsilon_j$  は  $j$  個目の誘電率を、 $k$  はスクリーニングファクターを示している。ここで、ホストの材料と、中に入っている材料がほぼ同じ量で混ざり合っているか、またはどちらがホストかゲストか分からない場合、ホストの材料自身が有効媒質材料と同じ  $\varepsilon = \varepsilon_h$  になる。この条件の有効媒質論をブラッグマンの有効媒質近似 (Bruggeman Effective Medium Approximation) 以下本願において単に EMA) と呼ばれている。3つの球状物質  $a$ ,  $b$ ,  $c$  が対照的に混在しているときの誘電率  $\varepsilon$  は次の式で与えられる。

$$f_a (\varepsilon_a - \varepsilon) / (\varepsilon_a + 2\varepsilon) + f_b (\varepsilon_b - \varepsilon) / (\varepsilon_b + 2\varepsilon) + f_c (\varepsilon_c - \varepsilon) / (\varepsilon_c + 2\varepsilon) = 0$$

ここで、

$\varepsilon$  : 求めようとする有効誘電率

$\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$ ,  $\varepsilon_c$  : 球状物質  $a$ ,  $b$ ,  $c$  の誘電率

$f_a$ ,  $f_b$ ,  $f_c$  : 各物質の混合比 (Volume Fraction 以下 Vf) で、

$$f_a + f_b + f_c = 1$$

基板上の膜が不均一または不連続や、いくつかの材料が混ざり合っている場合、波長オーダーより十分小さく、物理的に混合している複数の物質から成る媒質については、有効媒質近似 (EMA) を利用してモデルをたてる。

物質  $a$  と物質  $b$  と物質  $c$  が混合している場合について説明する。このときの有効媒質近似 (EMA) は、物質  $a$  の混合比、物質  $b$  の混合比、物質  $c$  の混合比、 $a$  と  $b$  と  $c$  の混合層の膜厚、誘電率には分散式やリファレンスデータなどを推定してフィッティングを行い、評価する。

結晶材料とは、実際は単結晶であり、1つの無限大のグレイン (グレインバウンダリーなし) からなっている。それに対し実際の多結晶材料は「たくさんの小さな単結晶 (グレイン)」または「たくさんのグレインとアモルファス成分」か

らなっている（作り方によっては空間が入る可能性あり）。見方を容易にすると一般的に、多結晶材料は「結晶の成分とアモルファス成分」または「結晶の成分とアモルファス成分、空間（Void）」の混ぜ合わせとして見ることができる。ここから、前述した有効媒質近似（EMA）を利用して、多結晶の誘電率を計算することができる。

様々な結晶の物質の誘電率は良く知られており、既知のデータ（リファレンス）を利用することが一般的である。それに対し、アモルファス物質の誘電率は作製方法によって非常に変化するため、既知のデータは限られている材料および作製方法にしか存在していない。

多結晶材料のグレインの大きさやグレインバウンダリー（Grain boundary）の大きさ、アモルファス成分の有無、結晶化率によって、多結晶材料の誘電率は非常に変わる。そのため、リファレンスは限られている材料および作製方法にしか存在しない。

シリコンなど半導体業界で一番よく使われている材料では、結晶シリコン（c-Si）のみでなく、アモルファスシリコン（a-Si）やポリシリコン（p-Si）にも、リファレンスが存在する。

最近、非常に需要が多くなった結晶SiGe（ $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ）の様々なGe濃度（ $x$ ）の誘電率リファレンスは存在している。結晶SiGe（ $c\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ）の誘電率はGe濃度に依存しているため、分光エリプソメータのデータからc-SiGeの誘電率を求めることで、Ge濃度を計算することが可能となる。

それに対し、多結晶SiGe（ $p\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ）では、前述した通り、Ge濃度だけでなく、結晶化率も変わるため、各結晶化率の各Ge濃度によって誘電率が変化する。よって、これにあわせたリファレンスを作製することは困難である。

前述した通り、p-SiGeの場合、前記したSiGeのように、リファレンスを用いて、分光エリプソメータのデータの誘電率から、Ge濃度を計算することができない。

本発明の第1の目的は、膜厚や複素屈折率等の組み合わせモデルを設定し、そのシュミレーションスペクトルを算出して、そのシュミレーションスペクトルと測定スペクトルとのフィッティングを行うことにより薄膜構造を決定する分光エリ

プソメータを用いた薄膜計測方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、化合物半導体層の膜厚や複素屈折率、組成比等の組み合わせモデルを設定し、そのシュミレーションスペクトルを算出して、そのシュミレーションスペクトルと測定スペクトルとのフィッティングを入射角度を変えて行うことにより薄膜構造および組成比を決定する基板上的化合物半導体層の組成決定方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、エリプソメータを用いて得たデータから、新しい近似計算方法を用いることで、最終的に多結晶化合物半導体中の注目原子の濃度を算出する測定方法を提供することにある。

#### 発明の開示

前記第1の目的を達成するために、本発明による請求項1記載の方法は、分光エリプソメータを用いた計測対象の基板上的薄膜計測方法において、計測対象の基板上的薄膜を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E, \Delta_E$ スペクトル測定ステップと、前記基板の $(N_0(n_0, k_0))$ 、第1層目の $(d_1, N_1(n_1, k_1))$ 、第j層目の $(d_j, N_j(n_j, k_j))$ を仮定してモデルを決定し、リファレンスデータや分散式を用いてモデリングスペクトル $\Psi_M(\lambda_i)$ と $\Delta_M(\lambda_i)$ を得る $\Psi_M, \Delta_M$ モデリングスペクトル算出ステップと、前記 $\Psi_E, \Delta_E$ スペクトルと前記 $\Psi_M, \Delta_M$ モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_M, \Delta_M$ の構造を測定結果と決定する比較評価ステップと、前記モデルが前記評価基準に合致しないときは、次の修正モデルを選定し、前記 $\Psi_M, \Delta_M$ モデリングスペクトル算出ステップを行い、前記比較評価ステップを行う修正ステップとを含んで構成されている。

本発明による請求項2記載の方法は、請求項1記載の分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法において、前記モデルの評価基準は、前記 $\Psi_E(\lambda_i), \Delta_E(\lambda_i)$ と有限組の中の $\Psi_M(\lambda_i), \Delta_M(\lambda_i)$ 間の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものに決定することとしている。

本発明による請求項3記載の方法は、請求項1記載の分光エリプソメータを用



いた薄膜計測方法において、前記 $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ モデルシュミレーションスペクトル算出ステップは、前記 $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定ステップの公称入射角を $\phi_0$ とするときに、前記公称入射角を $\phi_0$ の近傍の $\phi_k$ を関数とするシュミレーションスペクトル $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$ と $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ を算出し、前記比較評価ステップは、前記 $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトルと $\Psi_{Mk}$ と $\Delta_{Mk}$ モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_{Mk}$ と $\Delta_{Mk}$ の構造を測定結果と決定する比較評価ステップとしたものである。

前記第2の目的を達成するために、本発明による請求項4記載の方法は、分光エリプソメータを用いて基板上に形成された化合物半導体層の表面を測定し前記基板上に形成された化合物半導体層の組成比、 $x$ 、 $y$ を決定する化合物半導体層の組成決定方法であって、計測対象の基板上の薄膜を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定ステップと、前記基板の( $N_0$  ( $n_0$ ,  $k_0$ ))、前記基板上の化合物半導体層の、第 $j$ 層目の( $d_j$ ,  $N_j$  ( $n_j$ ,  $k_j$ ))を仮定してモデルを決定し、モデリングスペクトル $\Psi_M(\lambda_i)$ と $\Delta_M(\lambda_i)$ を得る $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ モデリングスペクトル算出ステップと、前記 $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトルと前記 $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ の構造を測定結果と決定( $d$ ,  $n$ ,  $k$ および組成比が求まる)する比較評価ステップと、前記モデルが前記評価基準に合致しないときは、次の修正モデルを選定し、前記 $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ モデリングスペクトル算出ステップを行い、前記比較評価ステップを行う修正ステップとを含んでいる。

本発明による請求項5記載の方法は、請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、前記モデルの評価基準は、前記 $\Psi_E(\lambda_i)$ 、 $\Delta_E(\lambda_i)$ と有限組の中の $\Psi_M(\lambda_i)$ 、 $\Delta_M(\lambda_i)$ の間の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものに決定する。

本発明による請求項6記載の方法は、請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、前記 $\Psi_M$ 、 $\Delta_M$ モデルシュミレーションスペクトル算出ステップは、前記 $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定ステップの公称入射角を $\phi_0$ とするときに、前記公称入射角を $\phi_0$ の近傍の $\phi_k$ を関数とするシュミレーションスペ

クトル $\Psi_{mk}(\lambda_i)$ と $\Delta_{mk}(\lambda_i)$ を算出し、前記比較評価ステップは、前記 $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトルと $\Psi_{mk}$ と $\Delta_{mk}$ モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_{mk}$ と $\Delta_{mk}$ の構造を測定結果と決定する比較評価ステップとから構成されている。

本発明による請求項7記載の方法は、請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、前記化合物半導体層は、SiGe, AlGaAs, InGaAsP, InGaAs, InAlAs, InGaP, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, InAsSb, HgCdTe, ZnMgSSe, ZnSSe, ZnCdSe, ZnMnSe, ZnFeSe, ZnCoSe のいずれかとしたものである。

前記第3の目的を達成するために、本発明による請求項8記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法は、計測対象の基板上の前記多結晶化合物半導体層を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定段階と、基板の複素屈折率( $N_0, (n_0, k_0)$ )および各層の考えられる複素屈折率( $N_1, (n_1, k_1)$ 、 $N_2, (n_2, k_2) \dots$ )、各層の膜厚を設定する。

ここで、多結晶化合物半導体層の複素屈折率には、注目原子が入っている結晶化合物半導体リファレンスと注目原子が入っているアモルファス化合物半導体とさらに注目原子が入っていない結晶化合物半導体リファレンスなどを混ぜ合わせて使用する。これらいくつかのモデルをたてる第1ステップ、前記各モデルについて、膜厚や混合比を変数として、未知のアモルファス化合物半導体の分散式パラメータをフィッティングする第2ステップ、前記フィッティングの結果から平均二乗誤差が最も低く、さらにアモルファス化合物半導体の混合比が最小の結果を選択する第3ステップ、および前記複数のモデルごとに得られた最良の結果の中から、平均二乗誤差が最も低く、さらにアモルファス化合物半導体の混合比が最小の結果を選択する第4ステップからなる解析第1段階を含んで構成されている。

本発明による請求項9記載の方法は、請求項8記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、前記解析段階は、前記第1段階と、前記第1段階のステップ4で得られた最良のモデルから、さらに多結晶化

合物半導体層の膜厚、混合比、または他の層の膜厚や混合比についてフィッティングを行う第1ステップ、前記フィッティングの結果を確認する第2ステップ、および確認の結果を保存する第3ステップからなる解析第2段階と、前記得られた結果のうち、多結晶化合物半導体の混合比と前記多結晶化合物半導体中の注目原子の組成比に基づいて注目原子の組成を算出する計算段階から構成されている。

本発明による請求項10記載の方法は、請求項8または9記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、多結晶化合物半導体層は、結晶成分（既知のリファレンスデータ）とアモルファス成分の混ぜ合わせとして設定し、関係する結晶成分の組成比とその混合比から、多結晶化合物半導体の組成比を求める。

さらに詳しくいえば、多結晶化合物半導体層は原子P、Qを含み、注目原子Qの組成比率(X)の異なる結晶化合物半導体2種類(a1, a2)、注目原子を含むアモルファス化合物半導体bを含むものであり、解析段階で得られた各化合物半導体は、以下の組成比率(X)と混合比(Vf)を持つものであり、

a1 :  $P_{(1-x_1)}Q_{x_1}$       混合比がVf<sub>1</sub>

a2 :  $P_{(1-x_2)}Q_{x_2}$       混合比がVf<sub>2</sub>

b : R      混合比がVf<sub>3</sub>

濃度算出段階は、多結晶化合物半導体注目原子濃度を次のアルゴリズムで算出するように構成されている。

多結晶化合物半導体注目原子濃度

$$= (X_1 \cdot Vf_1 + X_2 \cdot Vf_2) \cdot 100 / (Vf_1 + Vf_2) \text{ atom\%}$$

本発明による請求項11記載の方法は、請求項8～10記載の多結晶化合物半導体の組成比を求める方法において、多結晶化合物半導体の組成比はアモルファス部分の組成比と結晶部分の有効な組成比が同じであると仮定して計算を行う、新しい近似方法を用いている。

本発明による請求項12記載の方法は、請求項8～10記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、a1は結晶SiGeであり、Ge濃度がx1 ( $Si_{(1-x_1)}Ge_{x_1}$ )、混合比Vf<sub>1</sub>で表される。a2は結晶SiGeであ

り、Ge濃度が $x_2$  ( $\text{Si}_{(1-x_2)}\text{Ge}_{x_2}$ )、混合比 $Vf_2$ で表される。bはアモルファスSiGeであり、混合比 $Vf_3$ で表される。

本発明による請求項13記載の方法は、請求項8～10記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、計測対象の基板上の前記多結晶化合物半導体層を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定段階と、予想される範囲内にある複数の測定条件( $Z_i$ )ごとに、請求項9の解析第2段階第1ステップまでを行い、各測定条件ごとに得られた結果の中から、最低平均二乗誤差の値またはあらかじめ設定した膜厚や分散式パラメータ、混合比、入射角度などのそれぞれ最大、最小値の中に入っている平均二乗誤差の最も低いモデルを選択する第2ステップが加わって構成されている。

本発明による請求項14記載の方法は、請求項8～10または13記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、前記解析第1、第2段階における前記差の最も少ないものを選択するステップは、フィッティングしたものと、測定値の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものまたは、あらかじめ設定した膜厚、分散式パラメータ、混合比、入射角度などの変量、それぞれの最大、最小値の中に入っている最も小さい平均二乗誤差のものに決定することである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明方法で使用するエリプソメータの構成を示すブロック図である。

図2は、本発明による薄膜計測方法を説明するための流れ図である。

図3は、前記薄膜計測方法のステップ20の分光測定データを示すグラフである。

図4は、前記薄膜計測方法のステップ21で設定されるモデルのデータを説明するための図表である。

図5は、前記薄膜計測方法のステップ22のモデルのデータを示すグラフであ

る。

図6は、前記薄膜計測方法のステップ23で比較される分光測定データと、モデルのデータを重ねて示したグラフである。

図7は、前記薄膜計測方法のステップ24のフィッティングを説明するための図表である。

図8は、前記薄膜計測方法のステップ25のモデルの変更を説明するための図表である。

図9は、前記薄膜計測方法のステップ26を説明するために確定されたモデルのグラフと決定された構造を示す図表である。

図10は、本発明による化合物半導体の組成決定方法を説明するための流れ図である。

図11は、前記組成決定方法のステップ20の分光測定データを示すグラフである。

図12は、前記組成決定方法のステップ21で設定されるモデルのデータを説明するための図表である。

図13は、前記組成決定方法のステップ22のモデルのデータを示すグラフである。

図14は、前記組成決定方法のステップ23で比較される分光測定データと、モデルのデータを重ねて示したグラフである。

図15は、前記組成決定方法のステップ24のフィッティングを説明するための図表である。

図16は、前記組成決定方法のステップ25のモデルの変更を説明するための図表である。

図17は、前記組成決定方法のステップ26を説明するために確定されたモデルのグラフと決定された構造を示す図表である。

図18は、前記組成決定方法において、入射角度を振って、各角度におけるフィッティングを行い膜厚と組成比の最適モデルを決定するためのグラフである。

図19は、前記組成決定方法において、前記フィッティングにより得られたデータのグラフである。

図 20 は、前記組成決定方法において、測定の対象となる層の構造の概念を示す略図である。

図 21 は、本発明による多結晶化合物半導体の組成決定方法の基本的な流れ図である。

図 22 は、前記組成決定方法における解析第 1 段階を詳細に示す流れ図である。

図 23 は、前記組成決定方法における解析第 2 段階と計算段階を詳細に示す流れ図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下図面等を参照して本発明による方法の形態を説明する。

図 1 は、本発明方法で使用するエリプソメータの構成を示すブロック図である。このブロック図に示されている分光エリプソメータにより、後述する方法の分光測定データの獲得ステップ 10 が実行される。

X e ランプ 1 は、多数の波長成分を含む、いわゆる白色光源である。この X e ランプ 1 の発光は光ファイバ 2 を介して偏光子 3 に導かれる。偏光子 3 により偏向された光は、測定対象であるサンプル 4 の表面に特定の入射角（例えば  $\phi = 75^\circ$ ）で入射させられる。サンプル 4 からの反射は、光弾性変調器（P E M）5 を介して検光子 6 に導かれる。光弾性変調器（P E M）5 により 50 k H z の周波数に位相変調されて、直線～楕円偏光までが作られる。そのため、数 m 秒の分解能で  $\Psi$ 、 $\Delta$  を決定することができる。検光子 6 の出力は光ファイバ 7 を介して分光器 8 に接続される。分光器 8 の出力データがデータ取込部 9 に取り込まれ、分光測定データの獲得ステップ 10 を終了する。なお、P E M 5 の位置は偏光子 3 の後か検光子 6 の前どちらでも可能とする。

（薄膜計測方法における実施の形態の説明）

図 2 は、本発明による分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法の流れ図である。

（ステップ 20）

このステップとは分光測定データを比較データ化するステップである。前述し

た分光測定データの獲得ステップ10で獲得した分光測定データを $\Psi_E(\lambda)$ と $\Delta_E(\lambda)$ の形で比較データ化する。

図3は、ステップ20の分光測定データを示すグラフの例である。縦軸は測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$  Psi、と $\Delta_E(\lambda_i)$  Deltaを示している。

(ステップ21)

このステップ21は分光測定対象のモデル化ステップである。図4はステップ21で設定されるモデルのデータを説明するための図表である。前記ステップ20で比較データ化された測定対象の製造プロセス等を考慮してモデルを作る。基板と各層の光学定数、組成および各層の膜厚(d)を設定する。この実施例では基板はSi、基板上に第1層SiO<sub>2</sub>が形成されているものとし、第1層の厚さ $d=1000\text{Å}$ とし、基板と第1層の光学定数(n, kまたは $\epsilon_r, \epsilon_i$ )を設定する。なお、光学定数は既知の数値を用い、必要に応じて過去の蓄積データを用いて数値を順次修正して用いる。

(ステップ22)

このステップ22では、前記ステップ21で設定したシュミレーションモデルから分散式を用いてモデリングスペクトルを作製して比較データ化する。図5は、ステップ22のモデルのデータを示すグラフである。縦軸、横軸は図3で説明したとおりである。ステップ21で採用したモデルを分散式を使ってモデリングスペクトルを作製する。分散式は、物質の波長依存性を示す式であり、各波長におけるn, kまたは $\epsilon_r, \epsilon_i$ を算出できるから、これらと前記第1層の厚さdから、 $\Psi_M(\lambda)$ と $\Delta_M(\lambda)$ を算出してモデリングスペクトルを作製する。

(ステップ23)

このステップは分光測定比較データとモデル比較データを比較するステップである。図6は、ステップ23で比較される分光測定データと、モデルのデータを重ねて示したグラフである。ステップ22で算出したモデリングスペクトル $\Psi_M(\lambda)$ ,  $\Delta_M(\lambda)$ と、ステップ20で供給された $\Psi_E(\lambda)$ ,  $\Delta_E(\lambda)$ を比較する。

(ステップ24)

このステップは、前記比較の結果を評価するステップである。図7は、ステッ

ブ 2 4 で行われるフィッティングを説明するための図表である。最小二乗法を用いて  $(\Psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  と  $(\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  の違いが最小になるようにパラメータをフィッティングするその結果、測定データとモデルが合うか合わないかの判断をする。

評価は前記平均二乗誤差 ( $\chi^2$ ) が一定の範囲内にあるもの、または後述するステップ 2 5 を含めたループ (ステップ 2 2 → ステップ 2 3 → ステップ 2 4 → ステップ 2 5 → ステップ 2 2) の有限繰り返し中のステップ 2 4 で得られる有限の  $\chi^2$  の値の内最小の  $\chi^2$  を与えるモデルを測定データとモデルが合ったとして選択する。

(ステップ 2 5)

図 8 は、ステップ 2 5 のモデルの変更を説明するための図表である。このステップは、ステップ 2 4 でモデルと分光測定データが合わないと判断されたときに、モデルを変更し、次のモデルを設定するステップである。ステップ 2 1 で設定した Si O<sub>2</sub> の膜厚 1 0 0 0 Å を 2 0 0 0 Å に変更する。必要に応じて、各層の光学定数、各層の組成等に適宜の変更を行い次のモデルを決定する。

(ステップ 2 2)

ステップ 2 2 は、ステップ 2 5 で設定されたモデルから、理論的に次の  $\Psi_M(\lambda)$ ,  $\Delta_M(\lambda)$  を求める。ステップ 2 3 → ステップ 2 4 → ステップ 2 5 → ステップ 2 2 の繰り返し実行が行われる。

(ステップ 2 6)

図 9 は、ステップ 2 6 を説明するために確定されたモデルのグラフと決定された構造を示す図表である。

前記ステップ 2 4 の評価ステップで合うと判断されたモデルのデータを測定結果として採択して、測定を終了するステップである。この実施例では、前記繰り返しの実行の過程で設定されたモデルから、Si O<sub>2</sub> の膜厚 1 8 2 0 . 4 Å としたもの、最小の  $\chi^2$  を与えたものとして採択してある。

次に、公称入射角  $\phi_0$  の近傍の入射角をパラメータとして測定する場合について説明する。前述したように、偏光変化量 ( $\rho$ ) は、 $\rho = \tan \phi \exp(i \Delta)$  で表され、波長 ( $\lambda$ )、入射角度 ( $\phi$ )、膜厚、複素屈折率等のパラメータに



依存し、その関係は次のようになる。 $(d, n, k) = F(\Psi, \Delta, \lambda, \phi)$

図1に示す公称入射角 $\phi_0$ により、モデルを設定しても、サンプルの表面の微妙な形状等により、入射角 $\phi_0$ を僅かに増減した方が良いことが予想され、前述した $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$ も、 $\phi_0$ を修正した角度による測定データであったとする方が妥当だと考える方が良い。

すなわち、前記分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法において、前記 $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップの公称入射角を $\phi_0$ とし、前記 $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデルシミュレーションスペクトル算出ステップでは、前記 $\phi_0$ を関数とするシミュレーションスペクトル $\Psi_{M0}(\lambda_i)$ ,  $\Delta_{M0}(\lambda_i)$ とさらに前記公称入射角を $\phi_0$ の近傍の $\phi_k$ を関数とするシミュレーションスペクトル $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$ と $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ を得る。このモデルシミュレーションスペクトルをステップ21で算出して $\Psi_E(\lambda_i)$ ,  $\Delta_E(\lambda_i)$ と比較する。

そこで前記公称入射角 $\phi_0$ を $75.00^\circ$ を中心として、前記ステップ21で、一組の $d, n, k$ に対して、 $\dots 74.8^\circ \dots 75.0^\circ \dots 75.2^\circ \dots$ と、わずかに入射角度をかえて複数組のモデルを立て、他の $d, n, k$ の組に対しても、 $\dots 74.8^\circ \dots 75.0^\circ \dots 75.2^\circ \dots$ と、わずかに入射角度をかえて複数組のモデルを立てる。このような組み合わせの内から最小の $\chi^2$ を与えるものをステップ24を経て適合モデルとして選択する。

以上詳しく説明したように、本発明による分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法によれば、以前は困難であった薄膜構造をモデルを使用し、さらに入射角をフィッティングすることにより精度よく正確に測定することができる。

(基板上の化合物半導体層の組成決定方法における実施の形態の説明)

図10は、本発明による分光エリプソメータを用いた基板上の化合物半導体層の組成決定方法の流れ図である。(ステップ20) このステップとは分光測定データを比較データ化するステップである。前述した分光測定データのステップ10で獲得した分光測定データを $\Psi_E(\lambda)$ と $\Delta_E(\lambda)$ の形で比較データ化する。

図11は、ステップ20の分光測定データを示すグラフである。縦軸は反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$  Psi、と $\Delta_E(\lambda_i)$  Del

$t_a$ を示している。

(ステップ 2 1)

このステップ 2 1 は分光測定対象のモデル化ステップである。図 1 2 はステップ 2 1 で設定されるモデルのデータを説明するための図表である。前記ステップ 2 0 で比較データ化された測定対象の製造プロセス等を考慮してモデルを作る。基板と各層の光学定数、組成、各層の膜厚 ( $d$ ) を設定する。

この実施例では Si 基板上に第 1 層 Si Ge ( $x = 0.15$ ) の化合物半導体層、 $d = 800 \text{ \AA}$  を想定する。その上層に化合物半導体層の自然酸化層である第 2 層が存在しているものとする。第 2 層の厚さ  $d = 20 \text{ \AA}$  とし、基板と第 1、2 層の光学定数 ( $n$ ,  $k$  または  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$ ) および組成比を設定する。なお、光学定数は既知の数値を用い、必要に応じて過去の蓄積データを用いて数値を順次修正してデータベースを準備しておく。

(ステップ 2 2)

このステップ 2 2 では、前記ステップ 2 1 で設定したシュミレーションモデルからモデリングスペクトルを作製して比較データ化する。図 1 3 は、ステップ 2 2 のモデルのデータを示すグラフである。縦軸、横軸は図 1 1 で説明したとおりである。ステップ 2 1 で採用したモデルからモデリングスペクトルを作製する。各波長における  $n$ ,  $k$  または  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$  は既知として、これらと前記第 1 および第 2 層の厚さ  $d$  から、 $\Psi_m(\lambda)$  と  $\Delta_m(\lambda)$  を算出してモデリングスペクトルを作製する。

(ステップ 2 3)

このステップは分光測定比較データとモデル比較データを比較するステップである。図 1 4 は、ステップ 2 3 で比較される分光測定データと、モデルのデータを重ねて示したグラフである。ステップ 2 2 で算出したモデリングスペクトル  $\Psi_m(\lambda)$ ,  $\Delta_m(\lambda)$  と、ステップ 2 0 で供給された  $\Psi_E(\lambda)$ ,  $\Delta_E(\lambda)$  を比較する。

(ステップ 2 4)

このステップは、前記比較の結果を評価するステップである。図 1 5 は、ステップ 2 4 で行われるフィッティングを説明するための図表である。最小二乗法を

用いて  $(\Psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  と  $(\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  の違いが最小になるようにパラメータをフィッティングするその結果、測定データとモデルが合うか合わないかの判断をする。

評価は前記平均二乗誤差 ( $\chi^2$ ) が一定の範囲内にあるもの、または後述するステップ 2 5 を含めたループ (ステップ 2 2 → ステップ 2 3 → ステップ 2 4 → ステップ 2 5 → ステップ 2 2) の有限繰り返し中のステップ 2 4 で得られる有限の  $\chi^2$  の値の内最小の  $\chi^2$  を与えるモデルを測定データとモデルが合ったとして選択する。

(ステップ 2 5)

図 1 6 は、ステップ 2 5 のモデルの変更を説明するための図表である。このステップは、ステップ 2 4 でモデルと分光測定データが合わないと判断されたときに、モデルを変更し、次のモデルを設定するステップである。

ステップ 2 1 で設定した第 1 層である Si Ge の膜厚 800 Å を 2000 Å に変更し、組成比を  $x = 0.15$  から  $x = 0.2$  に変更する。必要に応じて、各層の光学定数、各層の組成等に適宜の変更を行い次のモデルを決定する。

(ステップ 2 2)

ステップ 2 2 は、ステップ 2 5 で設定されたモデルから、理論的に次の  $\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda)$  を求める。ステップ 2 3 → ステップ 2 4 → ステップ 2 5 → ステップ 2 2 の繰り返し実行が行われる。

(ステップ 2 6)

図 1 7 は、ステップ 2 6 を説明するために確定されたモデルのグラフと決定された構造を示す図表である。前記ステップ 2 4 の評価ステップで合うと判断されたモデルのデータを測定値として採択して、測定を終了するステップである。この実施例では、前記繰り返しの実行の過程で設定されたモデルから、第 1 層である Si Ge ( $x = 0.18$ ) の膜厚を 1808.4 Å および前記組成比率 ( $x = 0.18$ ) に対応する化合物半導体層の  $(n_1, k_1)$ 、第 2 層である自然酸化層の膜厚を 20.8 Å および自然酸化膜層の  $(n_2, k_2)$  としたものが、最小の  $\chi^2$  を与えたものとして採択してある。

前記組成比決定の方法は 2 通りある。本件発明者は、組成決定方法として、例

ではステップ 26 のように、膜厚と光学定数と同時に組成比が求まるとしたが、測定結果として得られた膜厚と光学定数から、誘電率（光学定数）と組成間に成立する関数関係にもとづいて、組成を決定する方法もある。また、光学定数には、既知の数値（リファレンス）の他、分散式（物質の誘電率の波長依存性を示す式）なども使用可能である。

次に、公称入射角  $\phi_0$  の近傍の入射角をパラメータとして測定する場合について説明する。前述したように、偏光変化量 ( $\rho$ ) は、 $\rho = \tan \phi \exp(i\Delta)$  で表され、波長 ( $\lambda$ )、入射角度 ( $\phi$ )、膜厚、複素屈折率等のパラメータに依存し、その関係は次のようになる。

$$(d, n, k, \text{組成比}) = F(\Psi, \Delta, \lambda, \phi)$$

図 1 に示す公称入射角  $\phi_0$  により、モデルを設定しても、サンプルの表面の微妙な形状等により、入射角  $\phi_0$  を僅かに増減したほうが良いことが予想され、前述した  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  も、 $\phi_0$  を修正した角度による測定データであったとするほうが妥当だと考えるほうが良い。

すなわち、前記分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法において、前記  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップの公称入射角を  $\phi_0$  とし、前記  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデルシミュレーションスペクトル算出ステップでは、前記  $\phi_0$  を関数とするシミュレーションスペクトル  $\Psi_{M0}(\lambda_i)$ 、 $\Delta_{M0}(\lambda_i)$  とさらに前記公称入射角を  $\phi_0$  の近傍の  $\phi_k$  を関数とするシミュレーションスペクトル  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  と  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  を得る。このモデルシミュレーションスペクトルをステップ 21 で算出して  $\Psi_E(\lambda_i)$ 、 $\Delta_E(\lambda_i)$  と比較する。

ここで、例として図 18, 19 を挙げる。前記公称入射角を  $\phi_0$  の近傍の角度  $\phi_{kmin} = 74.85^\circ$  から、 $\Delta\phi_k = 0.01^\circ$  ずつ増加させてゆき各角度において、膜厚と組成比の最高の組み合わせとその根拠となった、 $\chi^2$  を示す。この例では  $\phi_{kmax} = 75.00^\circ$  としている。これは、前述した 21 ステップに相当するステップで入射角  $\phi_k$  に対応して、 $d$ , 組成比  $x$  に対応するモデルを順次作成してフィッティングを行うことを意味する。図 18 において、最上段は  $\phi_{kmin} = 74.85^\circ$  においては、膜厚  $d_{kmin} = 1100.4 \text{ \AA}$  と組成比  $x_{kmin} = 7.7876 (\text{atom}\%)$  が最適な組み合わせでそのときの  $\chi^2$  の値は

0.6292である。図19は、各入射角度における組成比 $x$ と $\chi^2$ を示すグラフである。

図18を検討すると、 $\phi_{kbest} = 74.97$ における、膜厚 $d_{kbest} = 1100.3 \text{ \AA}$ と組成比 $x_{kbest} = 8.9277 \text{ (atom\%)}$ が最も小さい $\chi^2$ の値0.4406を示し、このモデルをもって、最適な膜厚と組成比を決定する。

なお、図19において、XRDの示す線はX線を用いる他の測定機を用いて測定した結果を参考までに記入したものである。この測定によれば、Ge濃度は $x = 9.00 \text{ (atom\%)}$ と本発明による場合とほぼ同じ値になり、入射角度を合わせることによって、より真値に近い値を求めることができるということを示している。

以上詳しく説明したように、本発明による基板上の化合物半導体の組成決定方法によれば、以前は困難であった薄膜の組成を様々なモデルを使用し、さらに入射角をフィッティングすることにより精度よく正確に測定することができる。

(多結晶化合物半導体の組成決定方法における実施の説明)

ここで例として多結晶SiGeをあげる。図20は、測定対象の構成を説明するための略図である。図21は本発明方法の流れ図である。図22に解析第1段階、図23に解析第2段階、と濃度計算段階を示している。

本発明方法の流れを図21で説明する。まず、図1に示す装置で測定を行う。計測対象の前記多結晶化合物半導体層を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ 、 $\Delta_E$ スペクトル測定段階10と、解析第1段階20と解析第2段階30を含む解析段階と、解析の結果からGeの濃度を演算する計算段階40を含んでいる。

〔測定段階〕

測定段階で使用される分光エリプソメータを簡単に説明する。Xeランプ1は、多数の波長成分を含む、いわゆる白色光源である。このXeランプ1の発光は光ファイバ2を介して偏光子3に導かれる。偏光子3により偏光された光は、測定対象であるサンプル4の表面に特定の入射角(例えば $\phi = 75.00^\circ$ )で入

射させられる。

サンプル 4 からの反射は、光弾性変調器 (PEM) 5 を介して検光子 6 に導かれる。光弾性変調器 (PEM) 5 により 50 kHz の周波数に位相変調されて、直線から楕円偏光までが作られる。そのため、数 m 秒の分解能で  $\Psi$ ,  $\Delta$  を決定することができる。検光子 6 の出力は光ファイバ 7 を介して分光器 8 に接続される。分光器 8 の出力データがデータ取込部 9 に取り込まれ、分光測定データの獲得ステップを終了する。なお、PEM 5 の位置は偏光子 3 の後か検光子 6 の前どちらでも可能とする。

#### 〔解析第 1 段階〕

この実施例の測定の対象となる層は、第 1 物質 (a 1) 第 2 物質 (a 2) および第 3 物質 (b) (それぞれ異なる光学定数をもつ) を含んでいる。そして、それらが混合比  $Vf_1:Vf_2:Vf_3$  ( $Vf_1 + Vf_2 + Vf_3 = 100\%$ ) で混合されているとする。

- a 1 c-SiGe の組成が  $Si_{(1-x_1)}Ge_{x_1}$  で混合比が  $Vf_1$
- a 2 c-SiGe の組成が  $Si_{(1-x_2)}Ge_{x_2}$  で混合比が  $Vf_2$
- b a-SiGe アモルファス SiGe で混合比が  $Vf_3$

#### (ステップ 1)

この実施例の測定の対象である試料は、Ge 濃度が 10~30% と予想されるものであるからこの点を考慮してモデル (1) (2) をたてる。なお、ここで使用した  $Si_{98}Ge_{02}$ ,  $Si_{85}Ge_{15}$ ,  $Si_{65}Ge_{35}$  はリファレンス名であり、実際にはそれぞれ  $x = 0.02$ ,  $x = 0.15$ ,  $x = 0.35$  を示している。

#### モデル (1)

第 3 層	自然酸化層 (Native Oxide)	$d_{31}$
第 2 層	$Si_{98}Ge_{02}(Vf_{11}) + Si_{85}Ge_{15}(Vf_{21}) + a-SiGe(Vf_{31})$	$d_{21}$
第 1 層	$SiO_2$	$d_{11}$
基板 (Sub)	Si	バルク

#### モデル (2)

第 3 層	自然酸化層 (Native Oxide)	$d_{32}$
第 2 層	$Si_{85}Ge_{15}(Vf_{12}) + Si_{65}Ge_{35}(Vf_{22}) + a-SiGe(Vf_{32})$	$d_{22}$

第1層	SiO <sub>2</sub>	$d_{12}$
基板 (Sub)	Si	バルク

(ステップ2) 図22

1層目と3層目についてはリファレンスが存在するが、2層目に付いてはa1のc-SiGeのSi<sub>(1-x1)</sub>Ge<sub>x1</sub>の組成比率が既知で、a2のc-SiGeのSi<sub>(1-x2)</sub>Ge<sub>x2</sub>の組成比率が既知で、それぞれリファレンスが存在するが、a-SiGeについては、リファレンスが存在しないので、2層目の混合比(Vf)をそれぞれ変えながら下記をフィッティングをする。

モデル(1) について

2層目の混合比(Vf)をそれぞれ変えながら下記をフィッティングをする。

2層目の膜厚 ( $d_{21}$ )

3層目の膜厚 ( $d_{31}$ )

2層目のa-SiGeの分散式パラメータ (DSP<sub>1</sub>)

モデル(2) について

2層目の混合比(Vf)をそれぞれ変えながら下記をフィッティングをする。

2層目の膜厚 ( $d_{22}$ )

3層目の膜厚 ( $d_{32}$ )

2層目のa-SiGeの分散式パラメータ (DSP<sub>2</sub>)

(ステップ3) 図22

モデル(1) について

各混合比の結果の中から以下にあてはまる結果を選択する。

$\chi^2$  が最小

a-SiGeの混合比が最小

$d_{21}(\text{best})$ ,  $d_{31}(\text{best})$ ,  $Vf_{11}(\text{best})$ ,  $Vf_{21}(\text{best})$ ,  $DSP_1(\text{best})$ ,  $\chi^2_1(\text{best})$

モデル(2) について

各混合比の結果の中から以下にあてはまる結果を選択する。

$\chi^2$  が最小

a-SiGeの混合比が最小

$d_{22}(\text{best})$ ,  $d_{32}(\text{best})$ ,  $Vf_{12}(\text{best})$ ,  $Vf_{22}(\text{best})$ ,  $DSP_2(\text{best})$ ,  $\chi^2_2(\text{best})$

この例では、p-SiGe層に既知のc-SiGeリファレンスと未知のa-SiGeを混ぜ合わせて設定している。既知のc-SiGeリファレンスは、Geの濃度が分かっているのに対し、未知a-SiGe中の正確なGe濃度が分からない。そのため、このa-SiGeの混合比が少ないほど、c-SiGeリファレンスからより正確にp-SiGeのGe濃度を計算することが可能となる。よって、a-SiGeの混合比が最小の結果を選択するように説明している。

(ステップ4) 図22

モデルごとの最良な結果の中から、さらに $\chi^2$ が最小でa-SiGeの混合比が最小のモデルおよび結果を選択する。

[解析第2段階]

解析第2段階では、先の段階で選択した最良のモデルについて最終フィッティングをする。

第3層 ( $d_3$ )	自然酸化層
第2層 ( $d_2$ )	$\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}(\text{Vf}_1) + \text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}(\text{Vf}_2) + \text{a-SiGe}(\text{Vf}_3)$
第1層 ( $d_1$ )	$\text{SiO}_2$
基板 (Sub)	Si

(ステップ1)

上記の最良のモデルについて下記のフィッティングを行う。

第1層目の膜厚 ( $d_1$ )

第2層目の膜厚 ( $d_2$ )

第3層目の膜厚 ( $d_3$ )

第2層目のそれぞれの混合比 (Vf)

(ステップ2)

前記フィッティングの結果を確認する。

(ステップ3)

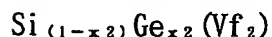
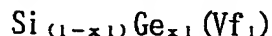
確認されたものを保存する。

[計算段階]

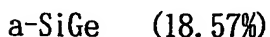
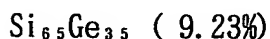
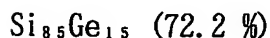
前記解析段階で第2層目に含まれる各物質の組成比率と混合比率が下記のとおり特定されたとすると、計算段階では以下のアルゴリズムでGe濃度を計算する。



なお、ここで使用した  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  や  $\text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}$  はリファレンス名であり、実際は  $x = 0.15$  と  $x = 0.35$  を示している。



に実例をあてはめると、



になるので、これの下記式にあてはめる。

$$\begin{aligned} \text{Ge濃度} &= (X_1 \cdot \text{Vf}_1 + X_2 \cdot \text{Vf}_2) \cdot 100 / (\text{Vf}_1 + \text{Vf}_2) \text{ atom \%} \\ &= (0.15 \times 72.2 + 0.35 \times 9.23) \times 100 / (72.2 + 9.23) \\ &= 17.27 \text{ atom\%} \end{aligned}$$

以上詳しく説明したように、本発明による分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法によれば、基板上に形成された多結晶SiGeのGe濃度を、分光エリプソメータを用いて得たデータを新しい近似計算方法を用いることにより、求めることができる。

本発明方法によれば、

1. 各結晶化率、各Ge濃度の正確な多結晶SiGeリファレンスがなくても、簡単に早く多結晶SiGeのGe濃度を計算することができる。
2. 前述したように、この手順は多結晶のSiGeだけでなく、様々な多結晶の材料の組成をほぼ決定することができる。
3. アモルファス部分の混合比が小さければ、この方法の精度は良い。経験上、アモルファス部分が約20%程度であっても、正確に近い注目原子濃度を求めることが可能である。

以上詳しく説明した実施例について、本発明の範囲内で種々の変形を施すことができる。理解を容易にするために、データの取得、モデルの設定に関連して、一貫して $\Psi$ 、 $\Delta$ を用いて説明した。当業者には良く知られている以下のデータ対を用いても同様な、測定およびフィッティングが可能であり、本発明の技術的範

囲に含まれるものである。

$$(n, k), (\epsilon_i, \epsilon_r), (\tan \Psi, \cos \Delta), (I_s, I_e)$$

また、基板上に $\text{SiO}_2$ 層を1層形成する例を示したが、様々な材料の単層・多層構造の測定や広い範囲の膜厚の測定にも同様に利用できる。基板も $\text{Si}$ の例を示したが、他の材料（ガラスや石英、その他異なる透明基板、化合物半導体など）も同様に利用できる。

また、基板上的化合物半導体層の組成決定方法において、前記化合物半導体層の例として $\text{SiGe}$ の例を示して詳細に説明したが、他の化合物半導体層 $\text{AlGaAs}$ ,  $\text{InGaAsP}$ ,  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{InAlAs}$ ,  $\text{InGaP}$ ,  $\text{AlGaInP}$ ,  $\text{AlGaInAs}$ ,  $\text{AlGaAsSb}$ ,  $\text{InAsSb}$ ,  $\text{HgCdTe}$ ,  $\text{ZnMgSSe}$ ,  $\text{ZnSSe}$ ,  $\text{ZnCdSe}$ ,  $\text{ZnMnSe}$ ,  $\text{ZnFeSe}$ ,  $\text{ZnCoSe}$  のいずれかの組成の決定にも同様に利用できる。また、基板上に $\text{SiGe}$ 層を1層形成する例を示したが、異なる多層構造の測定や広い範囲の膜厚の測定にも同様に利用できる。基板も $\text{Si}$ の例を示したが、他の材料（ガラスや石英、その他異なる透明基板、化合物半導体など）も同様に利用できる。

本件発明者は、化合物半導体の組成決定方法として、例ではステップ26のように膜厚と光学定数と同時に組成比が求まるとしたが、測定結果として得られた膜厚と光学定数から、誘電率（光学定数）と組成間に成立する関数関係に基づいて、組成を決定する方法もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

光学定数には、既知の数値（リファレンス）を用いたが、物質の誘電率の波長依存性を示す分散式なども使用可能であり、本発明の技術的範囲に含まれるものとする。また、分散式を使用する例では、既知の数値を光学定数に使用する場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

例では、基板上に $\text{SiO}_2$ と多結晶 $\text{SiGe}$ として説明したが、この構造、この材料だけでなく、様々な厚さや構造、材料など、幅広いアプリケーションにも使用することができる。また、実施例として光弾性変調器（PEM）の例を示したが、PEM以外のエリプソメータを使用することもできる。

基板もSiの他、ガラスや石英、その他透明基板や化合物半導体なども同様に利用できる。また、基板の種類によらず、どんな平坦な基板でも、あれている基板でも使用することができる。

分散式には、古典力学理論から作成された式や量子力学理論から作成された式、経験式その他、様々な式・パラメータも使用可能であり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

例では、あらゆる全てのパラメータを同時にフィッティングすると説明したが、別々にフィッティングする場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

例では、E M Aを使用すると説明したが、他の有効媒質近似論の使用も可能であり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

多結晶化合物半導体層には、注目原子が入っている結晶化合物半導体リファレンスと注目原子が入っているアモルファス化合物半導体を混ぜ合わせると説明したが、注目原子を含まない結晶化合物半導体リファレンスを使用する場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

組成を求める層を1層として説明したが、2層以上になる場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

組成を求める層には結晶化合物半導体2つとアモルファス化合物半導体1つの混ぜ合わせで説明したが、結晶化合物半導体を1つまたは3つ以上混ぜ合わせる場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

全ての例の1部または全部は、手動や自動（コンピュータやロボットなど）で行うことができ、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

例では入射角度を75度として説明したが、これ以外の角度でも使用可能であり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

請求項3および6で、公称入射角度（75度）近傍で動かしながら解析すると説明したが、その他、物理的に決定した入射角度の近傍で変化させながら解析する場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

入射角度を自動でいくつか変化させながら測定（Variable Angle Measurement）を行い、これら全体のデータ、またはこの中の特定角度のデータを用いて解析

する場合もあり、これらも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。さらに、前記測定で得られた全体のデータ、またはこの中の特定角度のデータ解析において、各入射角度近傍を変化させながらフィッティングする場合もあり、これも本発明の技術的範囲に含まれるものとする。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明したように、本発明による分光エリプソメータを用いた薄膜特性計測方法を用いることにより半導体製造分野などで薄膜の厚さ、組成、光学定数の特性を正確に計測することができる。

## 請 求 の 範 囲

## 1. 分光エリプソメータを用いた計測対象の基板上の薄膜計測方法において

計測対象の基板上の薄膜を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップと、

前記基板の $(N_0, (n_0, k_0))$ 、第1層目の $(d_1, N_1, (n_1, k_1))$ 、第j層目の $(d_j, N_j, (n_j, k_j))$ を仮定してモデルを決定し、リファレンスデータや分散式を用いてモデリングスペクトル $\Psi_M(\lambda_i)$ と $\Delta_M(\lambda_i)$ を得る $\Psi_M, \Delta_M$  モデリングスペクトル算出ステップと、

前記 $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトルと前記 $\Psi_M, \Delta_M$  モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_M, \Delta_M$  の構造を測定結果と決定する比較評価ステップと、

前記モデルが前記評価基準に合致しないときは、次の修正モデルを選定し、前記 $\Psi_M, \Delta_M$  モデリングスペクトル算出ステップを行い、前記比較評価ステップを行う修正ステップと、

を含む分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法。

2. 請求項1記載の分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法において、前記モデルの評価基準は、前記 $\Psi_E(\lambda_i)$ 、 $\Delta_E(\lambda_i)$ と有限組の中の $\Psi_M(\lambda_i)$ 、 $\Delta_M(\lambda_i)$ の間の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものに決定することである分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法。

## 3. 請求項1記載の分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法において、

前記 $\Psi_M, \Delta_M$  モデルシュミレーションスペクトル算出ステップは、前記 $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップの公称入射角を $\phi_0$ とするときに、前記公称入射角を $\phi_0$ の近傍の $\phi_k$ を関数とするシュミレーションスペクトル $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$ と $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ を算出し、

前記比較評価ステップは、前記 $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトルと $\Psi_{Mk}$ と $\Delta_{Mk}$ モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記 $\Psi_{Mk}$ と $\Delta_{Mk}$ の構造を測定結果と決定する比較評価ステップとする分光エリプソメータを用いた薄膜計測方法。

4. 分光エリプソメータを用いて基板上に形成された化合物半導体層の表面を測定し前記基板上に形成された化合物半導体層の組成比  $x$ ,  $y$  を決定する化合物半導体層の組成決定方法であって、

計測対象の基板上の薄膜を、入射光の波長を変えて各波長  $\lambda_i$  ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル  $\Psi_E(\lambda_i)$  と  $\Delta_E(\lambda_i)$  を得る  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップと、

前記基板の  $(N_0(n_0, k_0))$ 、前記基板上の化合物半導体層の、第  $j$  層目の  $(d_j, N_j(n_j, k_j))$  を仮定してモデルを決定し、モデリングスペクトル  $\Psi_M(\lambda_i)$  と  $\Delta_M(\lambda_i)$  を得る  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデリングスペクトル算出ステップと、

前記  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトルと前記  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  の構造を測定結果と決定 ( $d$ ,  $n$ ,  $k$  および組成比が求まる) する比較評価ステップと、

前記モデルが前記評価基準に合致しないときは、次の修正モデルを選定し、前記  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデリングスペクトル算出ステップを行い、前記比較評価ステップを行う修正ステップと、

を含む基板上の化合物半導体層の組成決定方法。

5. 請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、前記モデルの評価基準は、前記  $\Psi_E(\lambda_i)$ 、 $\Delta_E(\lambda_i)$  と有限組の中の  $\Psi_M(\lambda_i)$ 、 $\Delta_M(\lambda_i)$  の間の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものに決定することである基板上の化合物半導体層の組成決定方法。

6. 請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、

前記  $\Psi_M$ ,  $\Delta_M$  モデルシュミレーションスペクトル算出ステップは、前記  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定ステップの公称入射角を  $\phi_0$  とするときに、前記公称入射角を  $\phi_0$  の近傍の  $\phi_k$  を関数とするシュミレーションスペクトル  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  と  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  を算出し、

前記比較評価ステップは、前記  $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトルと  $\Psi_{Mk}$  と  $\Delta_{Mk}$  モデリングスペクトルを比較し、評価基準に達した前記  $\Psi_{Mk}$  と  $\Delta_{Mk}$  の構造を測定結果と決定する比較評価ステップとする基板上の化合物半導体層の組成決定方法。

7. 請求項4記載の基板上の化合物半導体層の組成決定方法において、前記化合物半導体層は、SiGe, AlGaAs, InGaAsP, InGaAs, InAlAs, InGaP, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, InAsSb, HgCdTe, ZnMgSSe, ZnSSe, ZnCdSe, ZnMnSe, ZnFeSe, ZnCoSe のいずれかである化合物半導体層の組成決定方法。

8. 分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法であって、

計測対象の基板上の前記多結晶化合物半導体層を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$ ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$ と $\Delta_E(\lambda_i)$ を得る $\Psi_E$ ,  $\Delta_E$  スペクトル測定段階と、

基板の複素屈折率( $N_0.(n_0, k_0)$ )および各層の考えられる複素屈折率( $N_1.(n_1, k_1)$ ,  $N_2.(n_2, k_2) \dots$ )、各層の膜厚を設定し、多結晶化合物半導体層の複素屈折率には、注目原子が入っている結晶化合物半導体リファレンスと注目原子が入っているアモルファス化合物半導体とさらに注目原子が入っていない結晶化合物半導体リファレンスなどを混ぜ合わせて使用し、いくつかのモデルをたてる第1ステップ、

前記各モデルについて、膜厚や混合比を変数として、未知のアモルファス化合物半導体の分散式パラメータをフィッティングする第2ステップ、

前記フィッティングの結果から平均二乗誤差が最も低く、さらにアモルファス化合物半導体の混合比が最小の結果を選択する第3ステップ、および

前記複数のモデルごとに得られた最良の結果の中から、平均二乗誤差が最も低く、さらにアモルファス化合物半導体の混合比が最小の結果を選択する第4ステップからなる解析第1段階を含む、

分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法。

9. 請求項8記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、

前記解析段階は、前記第1段階と、

前記第1段階のステップ4で得られた最良のモデルから、さらに多結晶化合物半導体層の膜厚、混合比、または他の層の膜厚や混合比についてフィッティングを行う第1ステップ、

前記フィッティングの結果を確認する第2ステップ、および  
 確認の結果を保存する第3ステップからなる解析第2段階と、  
 前記得られた結果のうち、多結晶化合物半導体の混合比と前記多結晶化合物半  
 導体中の注目原子の組成比に基づいて注目原子の組成を算出する計算段階から構  
 成した、分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法。

10. 請求項8または9記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半  
 導体の組成決定方法において、

多結晶化合物半導体層は、結晶成分（既知のリファレンスデータ）とアモルフ  
 アス成分の混ぜ合わせとして設定し、関係する結晶成分の組成比とその混合比か  
 ら、多結晶化合物半導体の組成比を求めるものであり、

多結晶化合物半導体層は原子P、Qを含み、注目原子Qの組成比率(X)の異な  
 る結晶化合物半導体2種類(a1, a2)、注目原子を含むアモルファス化合物  
 半導体bを含むものであり、解析段階で得られた各化合物半導体は、以下の組成  
 比率(X)と混合比(Vf)を持つものであり、

a1 :  $P_{(1-x_1)}Q_{x_1}$       混合比がVf<sub>1</sub>

a2 :  $P_{(1-x_2)}Q_{x_2}$       混合比がVf<sub>2</sub>

b : R                      混合比がVf<sub>3</sub>

濃度算出段階は、多結晶化合物半導体注目原子濃度を次のアルゴリズム

多結晶化合物半導体注目原子濃度

$$= (X_1 \cdot Vf_1 + X_2 \cdot Vf_2) \cdot 100 / (Vf_1 + Vf_2) \text{ atom \%}$$

で算出するように構成されている分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導  
 体の組成決定方法。

11. 請求項8～10記載の多結晶化合物半導体の組成比を求める方法にお  
 いて、

多結晶化合物半導体の組成比はアモルファス部分の組成比と結晶部分の有効な  
 組成比が同じであると仮定して計算を行う近似方法を用いる多結晶化合物半導体  
 の組成比を求める方法。

12. 請求項8～10記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導  
 体の組成決定方法において、



a 1 は結晶SiGeであり、Ge濃度が $x_1$  ( $\text{Si}_{(1-x_1)}\text{Ge}_{x_1}$ )、混合比 $Vf_1$  で表され、  
 a 2 は結晶SiGeであり、Ge濃度が $x_2$  ( $\text{Si}_{(1-x_2)}\text{Ge}_{x_2}$ )、混合比 $Vf_2$  で表され、  
 b はアモルファスSiGeであり、混合比 $Vf_3$  で表される分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法。

1 3. 請求項 8 ～ 1 0 記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、

計測対象の基板上の前記多結晶化合物半導体層を、入射光の波長を変えて各波長 $\lambda_i$  ごとの入射光と反射光の偏光の変化である測定スペクトル $\Psi_E(\lambda_i)$  と $\Delta_E(\lambda_i)$  を得る $\Psi_E$  ,  $\Delta_E$  スペクトル測定段階と、

予想される範囲内にある複数の測定条件 ( $Z_i$ ) ごとに、請求項 9 の解析第 2 段階第 1 ステップまでを行い、

各測定条件ごとに得られた結果の中から、最低平均二乗誤差の値またはあらかじめ設定した膜厚や分散式パラメータ、混合比、入射角度のいずれかについて、それぞれ最大、最小値の中に入っている平均二乗誤差の最も低いモデルを選択する第 2 ステップが加わった、分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法。

1 4. 請求項 8 ～ 1 0 または 1 3 記載の分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法において、

前記解析第 1, 第 2 段階における前記差の最も少ないものを選択するステップは、フィッティングしたものと、測定値の平均二乗誤差を求め、最も小さい平均二乗誤差のものまたは、あらかじめ設定した膜厚、分散式パラメータ、混合比、入射角度などの変量、それぞれの最大、最小値の中に入っている最も小さい平均二乗誤差のものに決定することである分光エリプソメータを用いた多結晶化合物半導体の組成決定方法。

図 1

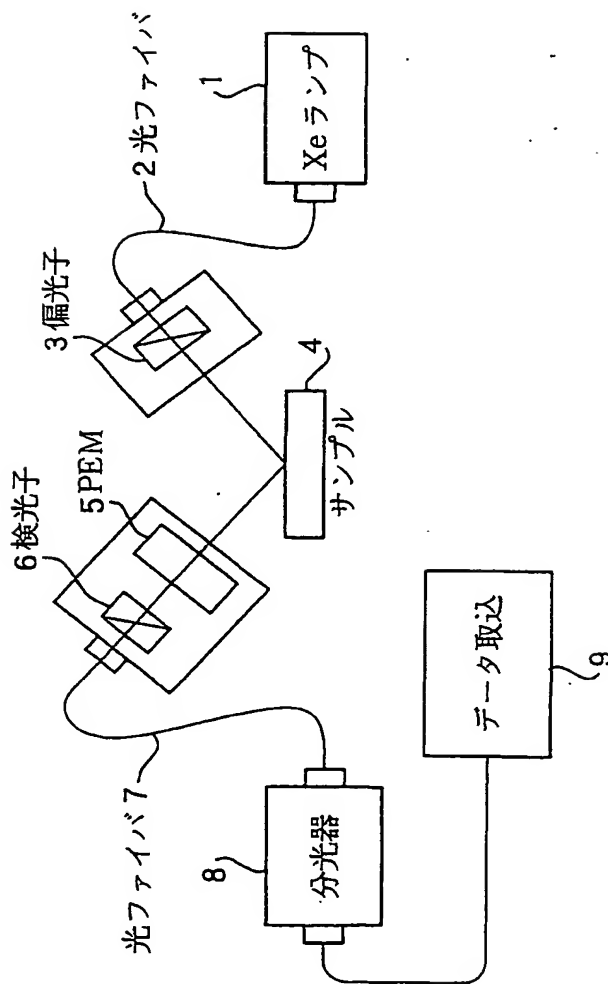


図 2

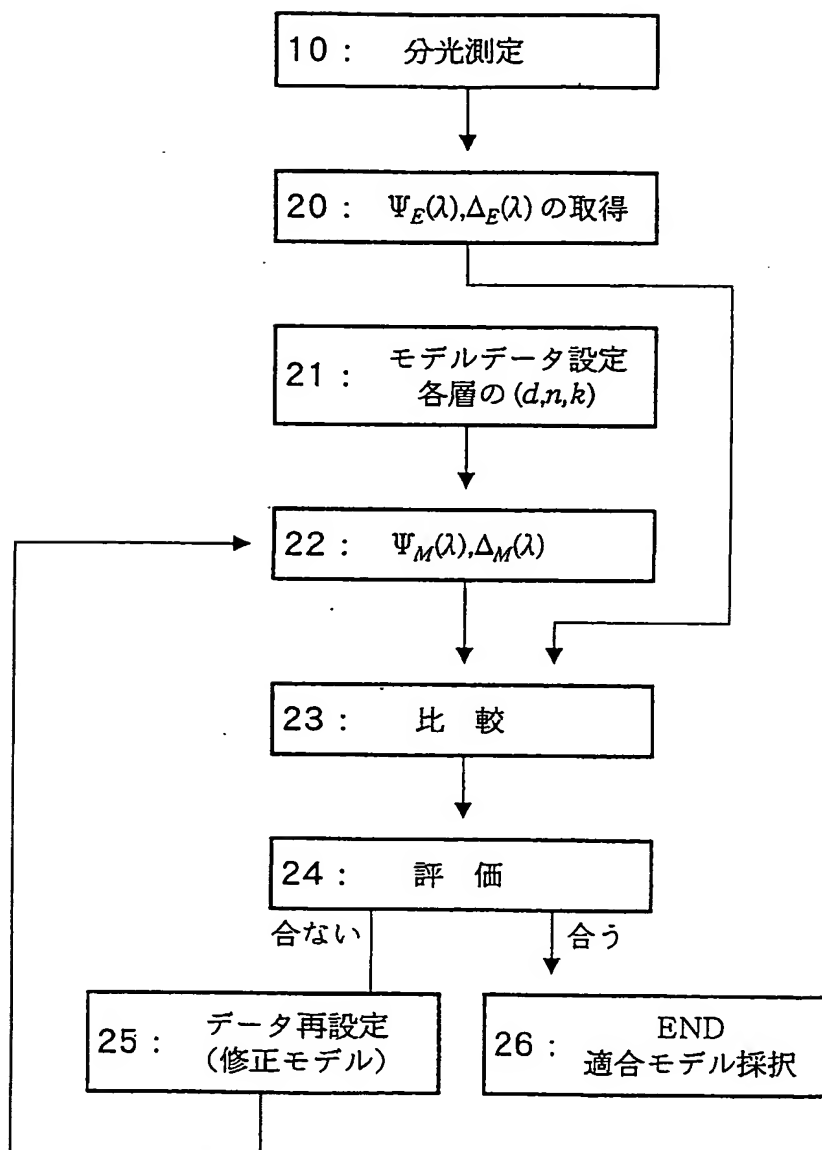


図 3

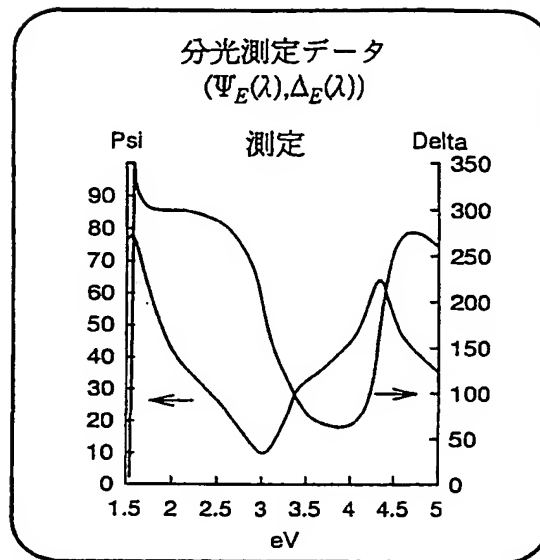


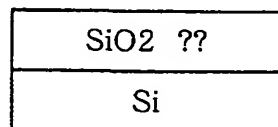
図 4

実際の材料構造と同じようにモデルをたてます。モデルは

(例)

- 基板は何か？
- 各層の膜厚( $d$ )は？
- 各層の光学定数は？  
( $n?, k? \text{ or } \epsilon_r?, \epsilon_i?$ )
- 各層の組成は？

第1層



↕ 1000Å?

これらの項目を仮定し、誘電率の波長依存性を示した式 (DSP\*)  
を用いてモデルをたてる

DSP\* : Dispersion(分散式)

図 5

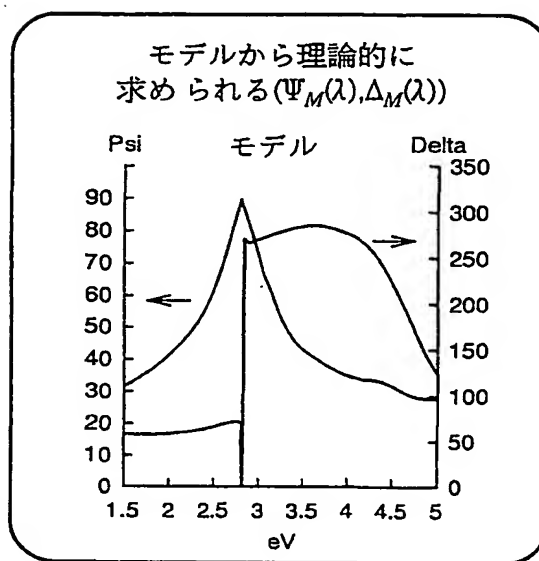


図 6

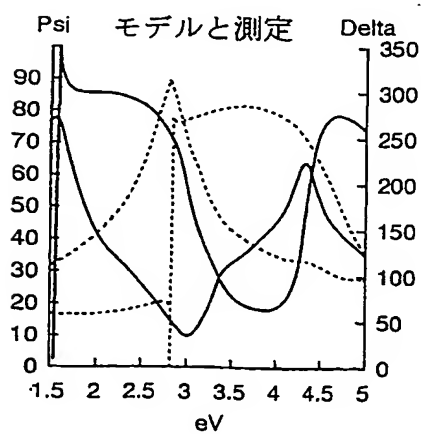


図 7

最小二乗法を用いて、 $(\Psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  と  
 $(\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  の違いが最小になるように  
 $d$  と DSP のパラメータをフィッティングする  
 その結果、測定データとモデルが

合わない

合う

図 8

さらにモデルの構成・物質を  
 追加・変更して解析を行う

(例)

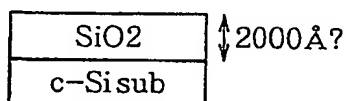


図 9

$d$  および計算された DSP パラメータから  
 $n, k$  が求まる

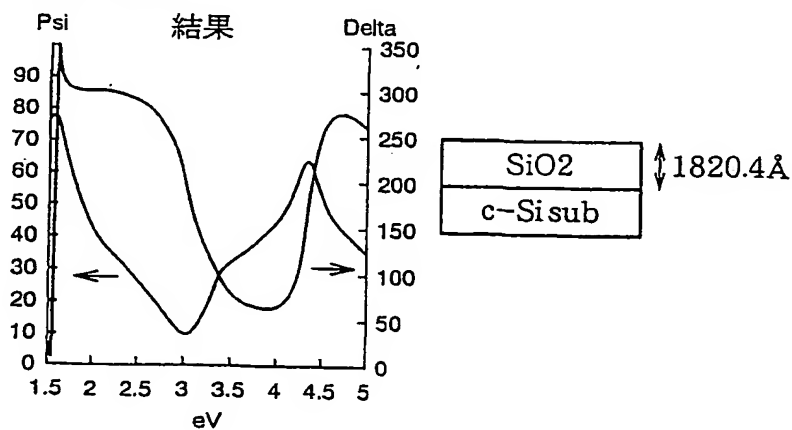


図 10

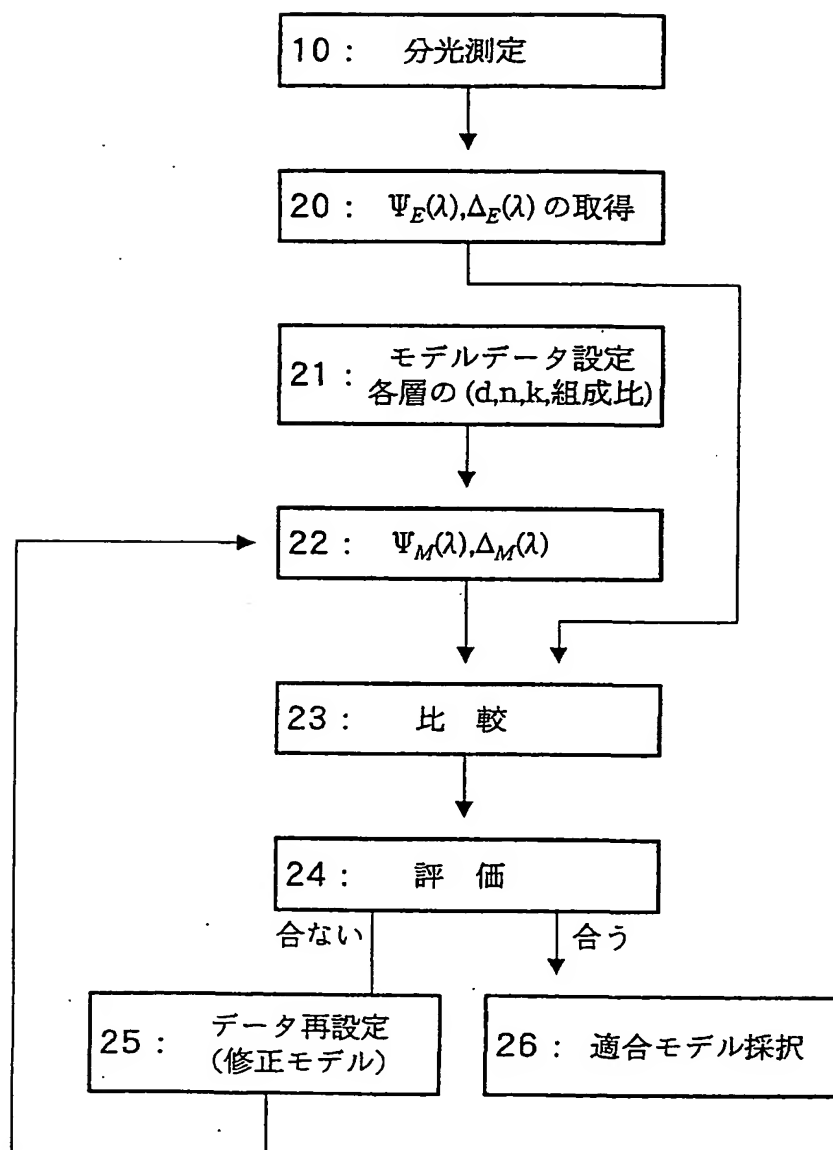


図 1 1

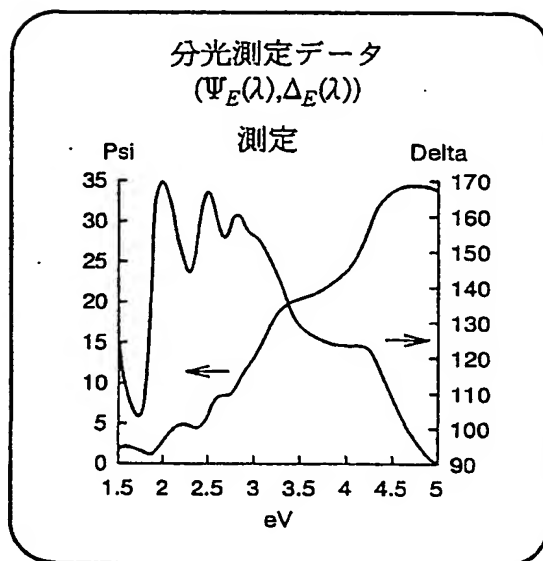


図 1 2

実際の材料構造と同じようにモデルをたてます。モデルは

(例)

- 基板は何か？
- 各層の膜厚 ( $d$ ) は？
- 各層の光学定数は？  
( $n?, k? or \epsilon_r?, \epsilon_i?$ )
- 各層の組成比は？

第2層  
第1層  
基板

自然酸化膜？	20Å？
SiGe(x=0.15 ??)	800Å？
Si	

これらの項目を仮定し、モデルをたてる



図 1 3

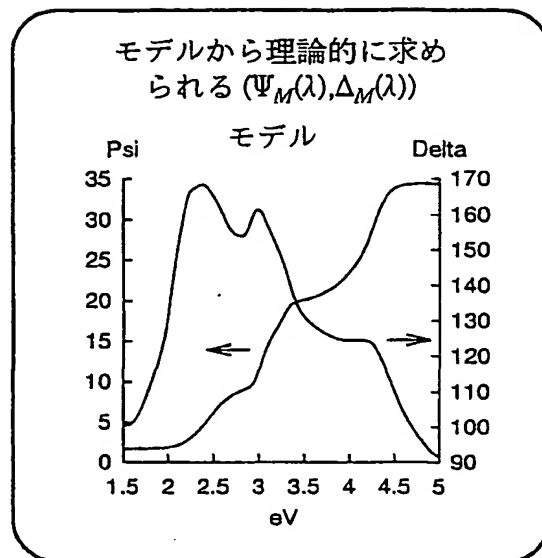


図 1 4

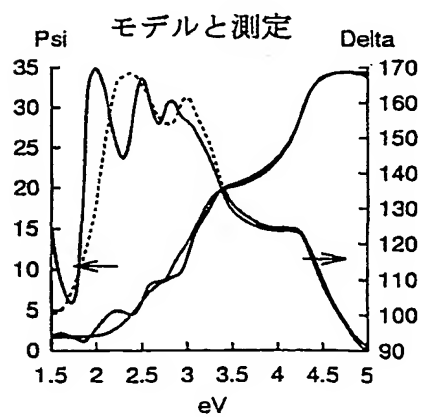


図 1 5

最小二乗法を用いて、 $(\Psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  と  
 $(\Psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  の違いが最小になるように  
 $d$  と  $n, k$ , 組成比をフィッティングする  
 その結果、測定データとモデルが

合わない

合う

図 1 6

さらにモデルの構成・物質を  
 追加・変更して解析を行う

(例)

自然酸化膜?	20Å?
SiGe(x=0.2?)	2000Å?
c-Si sub	

図 1 7

$d$  および  $n, k$ , 組成比が求まる

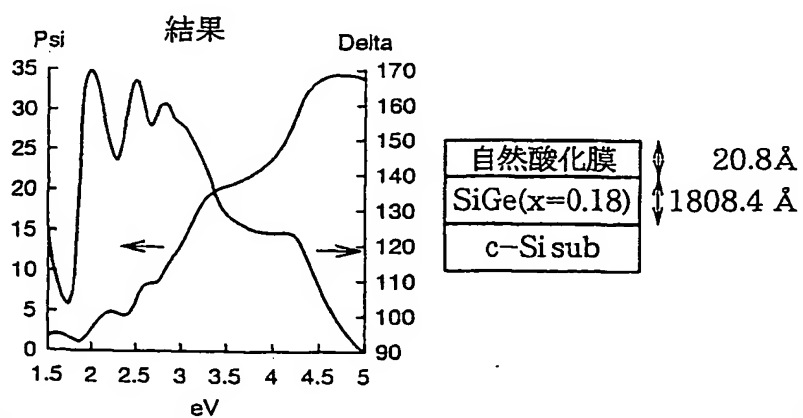


図 1 8

モデル

自然酸化膜
$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$
Si 基板

角度	膜厚	X	X2
74.85	1100.4	7.7876	0.6292
74.86	1100.9	7.8474	0.5997
74.87	1101.0	7.9553	0.5727
74.88	1100.9	8.0229	0.5483
74.89	1100.5	8.1347	0.5263
74.90	1100.8	8.2296	0.5067
74.91	1100.6	8.3544	0.4897
74.92	1100.8	8.4480	0.4752
74.93	1100.8	8.5442	0.4632
74.94	1100.7	8.6287	0.4528
74.95	1100.4	8.7327	0.4468
74.96	1100.4	8.8289	0.4424
74.97	1100.3	8.9277	0.4406
74.98	1099.7	9.1162	0.4416
74.99	1100.5	9.1357	0.4445
75.00	1100.2	9.2215	0.4503

図 1 9

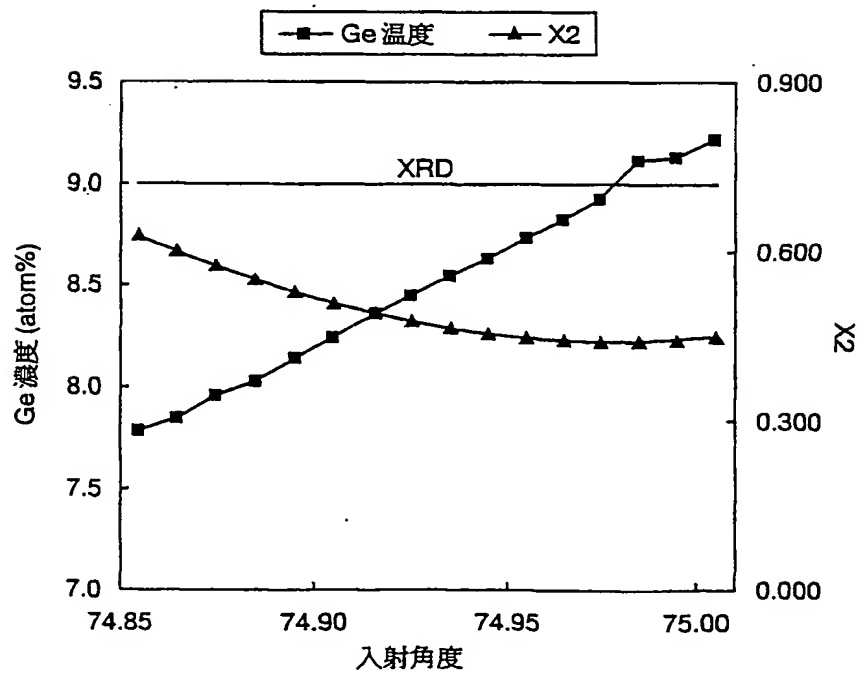


図 20

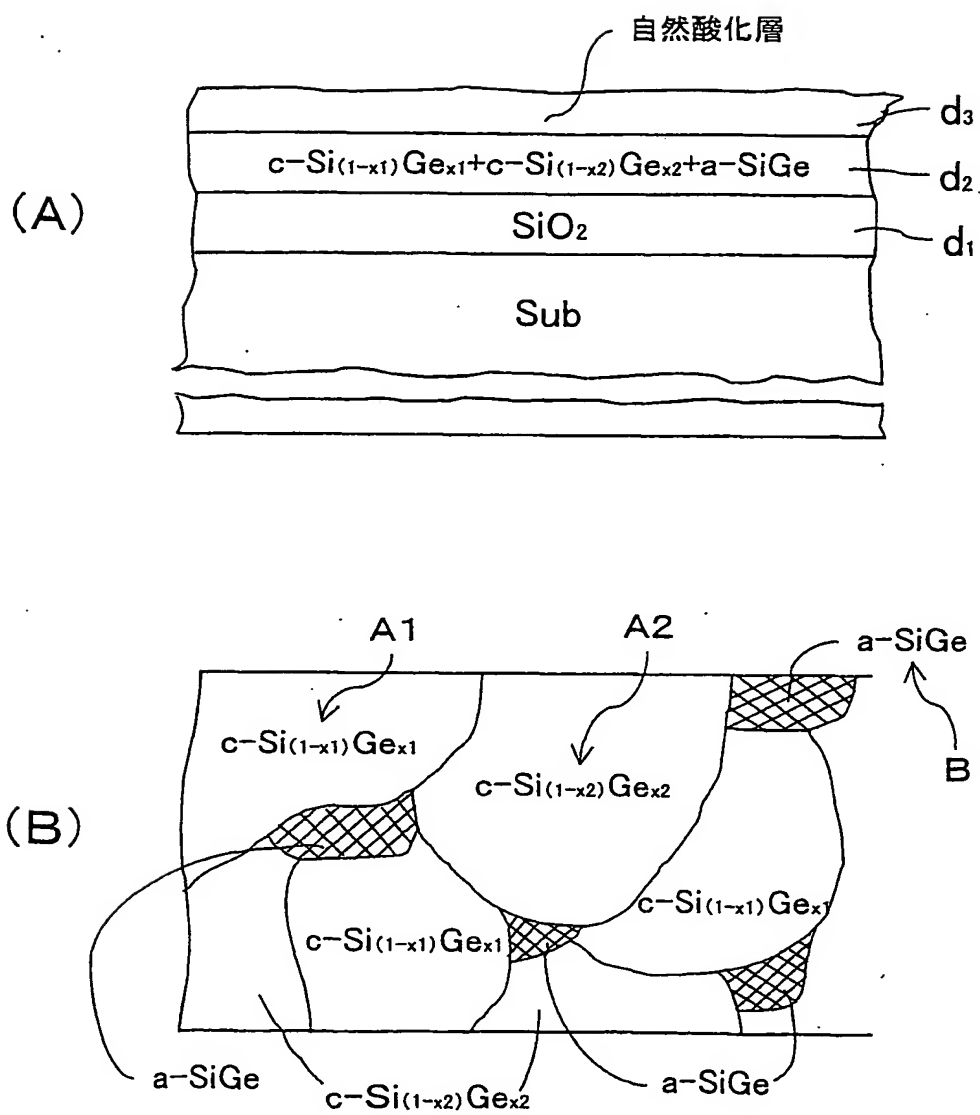


図 2 1

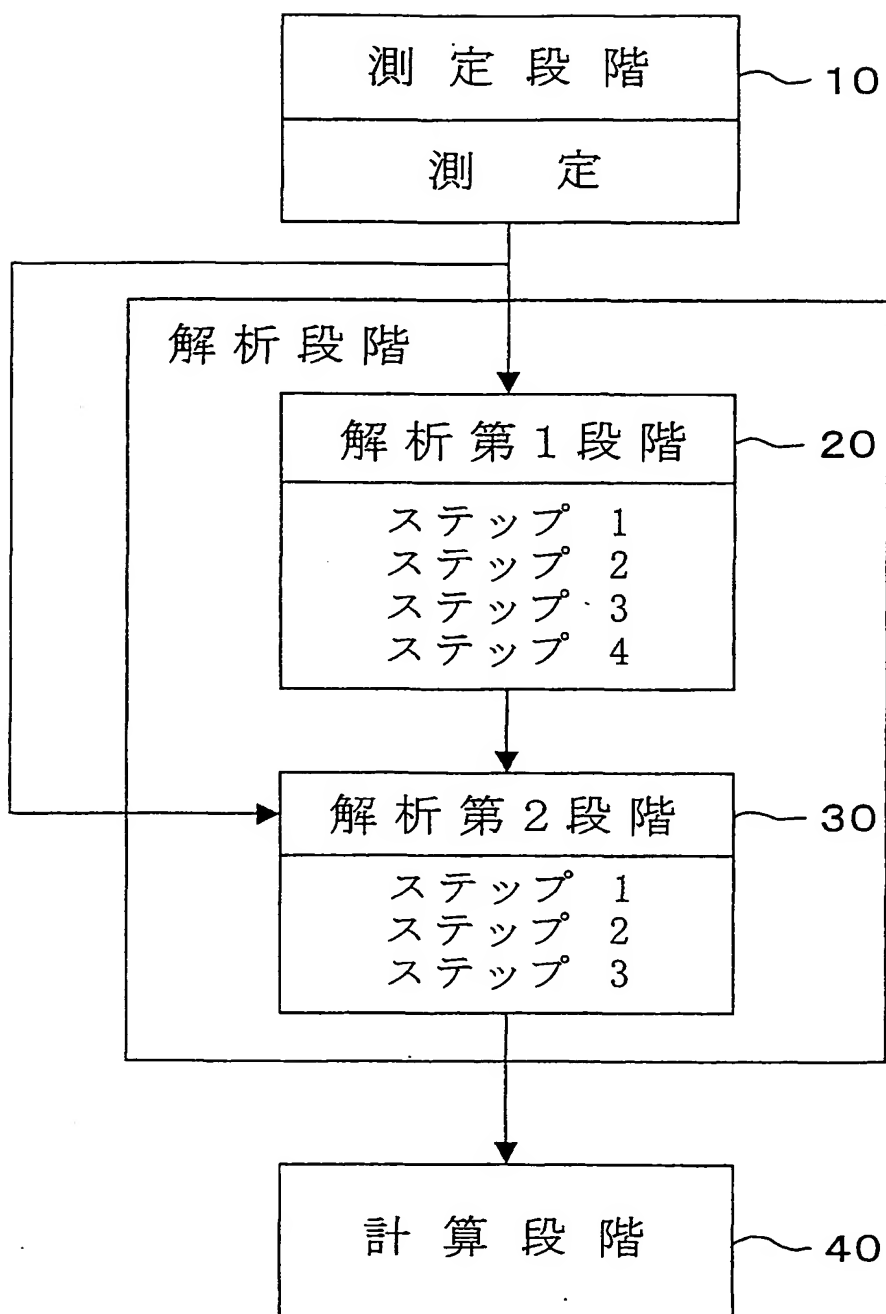


図 2 2

## 解析段階:

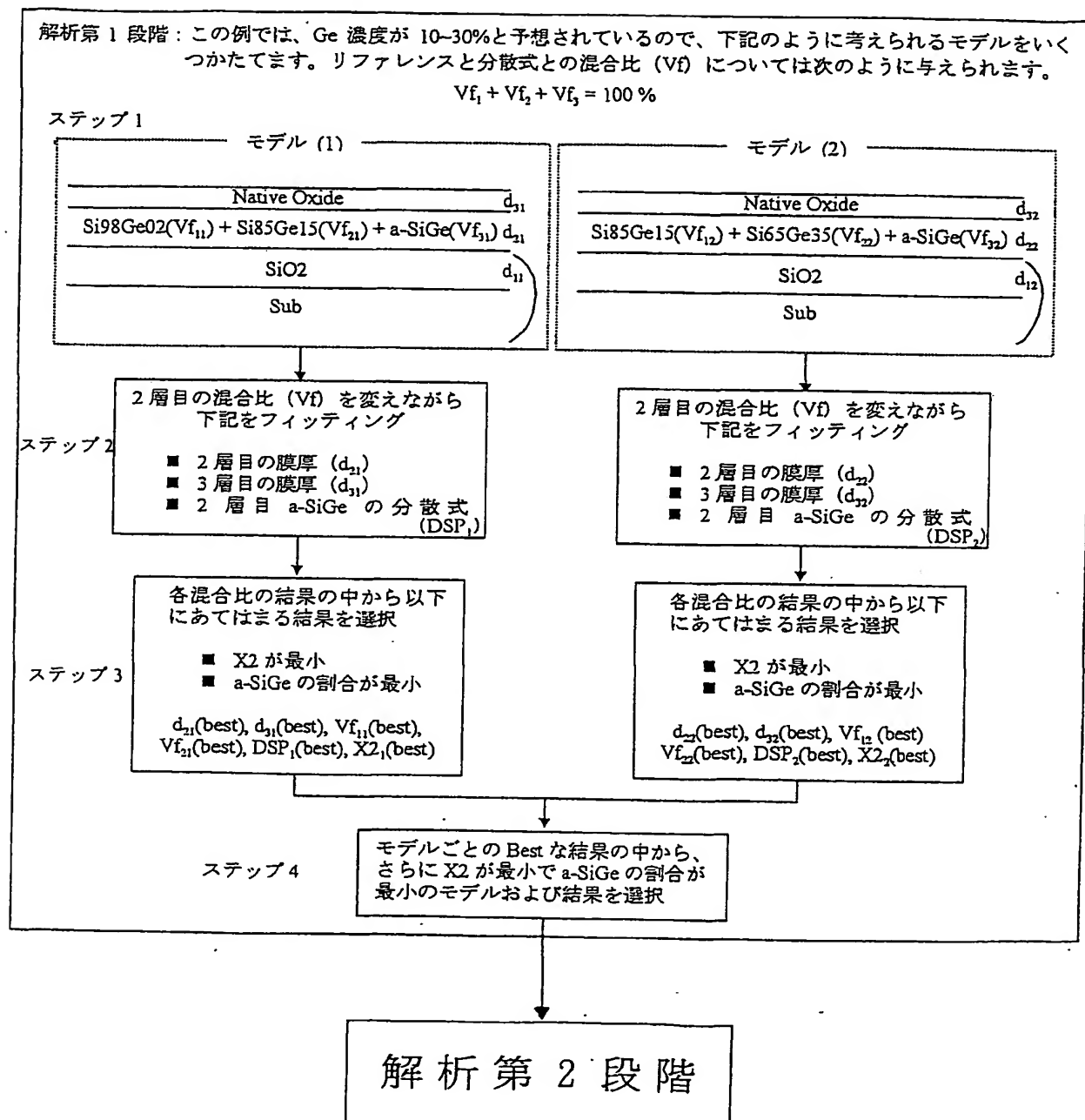
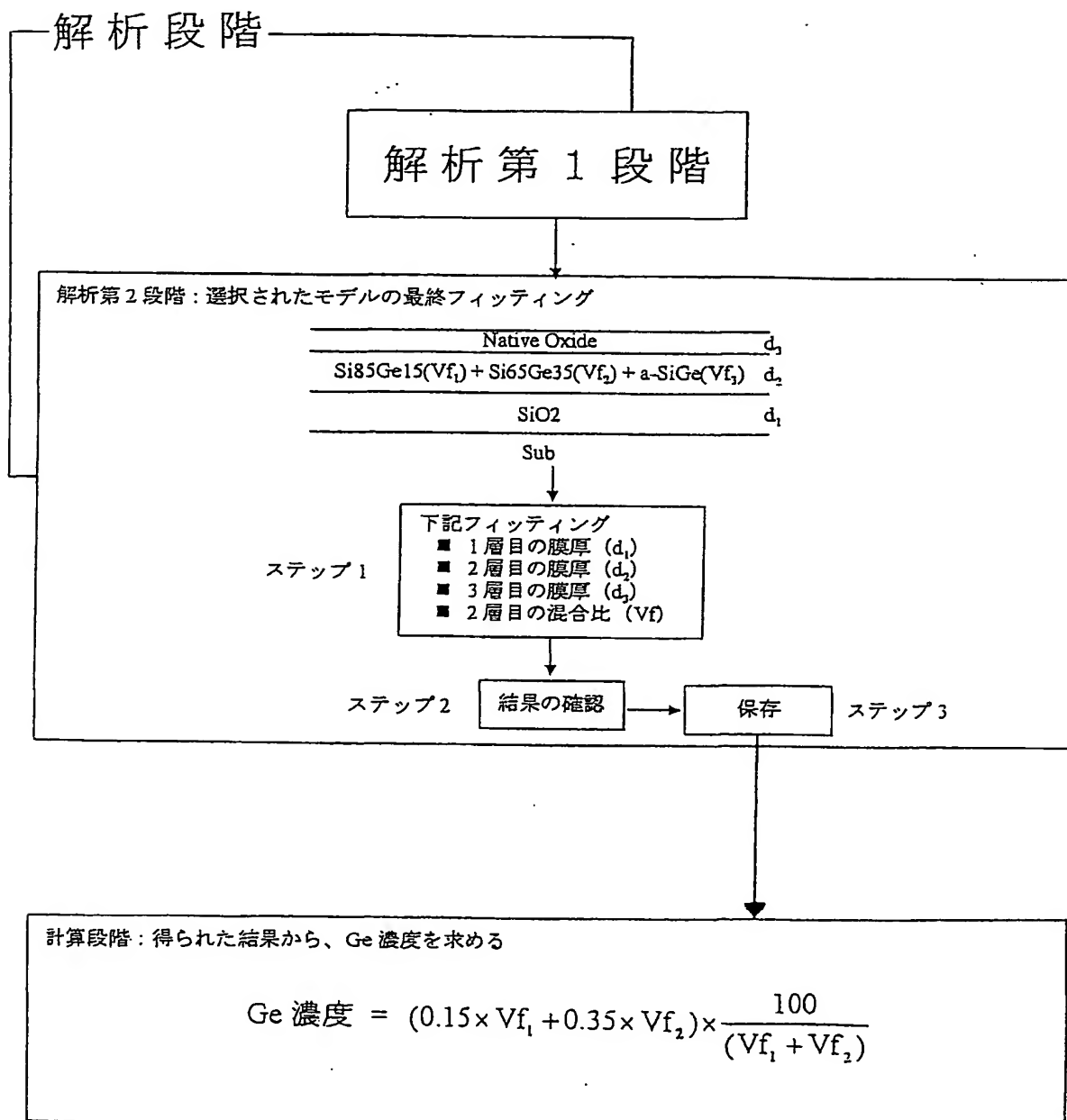


図 2 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04932

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G01N21/21, G01J4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G01N21/00-21/01, 21/17-21/61, G01J4/00-4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-123135 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-118903 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7
A	JP 9-218133 A (NEC Corp.), 19 August, 1997 (19.08.97), Full text (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 June, 2002 (25.06.02)

Date of mailing of the international search report  
09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04932

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-76083 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text (Family: none)	8-14
Y	Readout, No.21, 20 September, 2000 (20.09.00), pages 26 to 30	1, 2, 4, 5, 7
Y	Vacuum Vol.60, No.4, March 2001, pages 419 to 424	1, 2, 4, 5, 7
A	The Solid Films, 313/314 (1998), pages 124 to 127	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01N21/21 G01J4/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G01N21/00-21/01, 21/17-21/61, G01J4/00-4/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
JOIS

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 1-123135 A(株式会社日立製作所)1989.05.16、全文 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2001-118903 A(松下電器産業株式会社)2001.04.27、全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7
A	JP 9-218133 A(日本電気株式会社)1997.08.19、全文 (ファミリーなし)	1-14
EA	JP 2002-76083 A(松下電器産業株式会社)2002.03.15、全文 (ファミリーなし)	8-14
Y	Readout, No. 21 (2000.09.20) p26-30	1, 2, 4, 5, 7
Y	Vacuum Vol. 60, No. 4 (2001.03) p419-424	1, 2, 4, 5, 7
A	The Solid Films, 313/314 (1998) p124-127	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.06.02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

樋口 宗彦

2W

9118

電話番号 03-3581-1101 内線 3250

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**  
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
07.04.2004 Bulletin 2004/15

(51) Int Cl.7: **G01N 21/21, G01J 4/04**

(21) Application number: **02730683.6**

(86) International application number:  
**PCT/JP2002/004932**

(22) Date of filing: **22.05.2002**

(87) International publication number:  
**WO 2002/095372 (28.11.2002 Gazette 2002/48)**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**

(72) Inventors:  
• **NABATOVA-GABAIN, Nataliya**  
Suginami-ku, Tokyo 167-0043 (JP)  
• **WASAI, Yoko**  
Nagoya-shi, Aichi 464-0848 (JP)

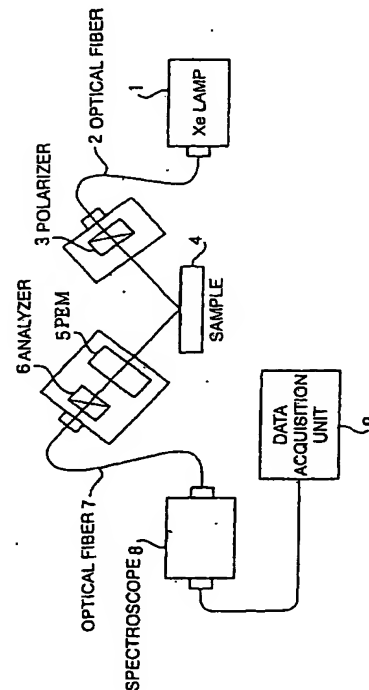
(30) Priority: **22.05.2001 JP 2001152848**  
**22.05.2001 JP 2001152849**  
**24.04.2002 JP 2002122579**

(74) Representative:  
**Schmidt, Frank-Michael, Dr.-Ing. et al**  
Huyssenallee 58-64  
45128 Essen (DE)

(54) **THIN-FILM CHARACTERISTIC MEASURING METHOD USING SPECTROELLIPSOMETER**

(57) The present invention provides a thin film property measuring method using a spectroscopic ellipsometer. With the measuring method, a model including a combination of the film thickness, complex refractive index, or the like, of each layer is formed, and fitting is made for the measured spectra and the spectra calculated based upon the model, with the model and the incident angle being modified over a predetermined number of repetitions, thereby determining the structure, the wavelength dependency of the dielectric constant, and the composition ratio, of a thin film including a compound semiconductor layer on a substrate. Furthermore, new approximate calculation is employed in the present invention, thereby enabling the concentration of the atom of interest contained in polycrystalline compound semiconductor to be calculated.

**FIG. 1**



## Description

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## 1. Field of the Invention

[0001] The present invention relates to a thin film property measurement method, particularly to a method for determining the film thickness and optical constants of thin films formed on various types of substrates using a spectroscopic ellipsometer, a method for determining the composition of a crystalline compound semiconductor material, and a method for determining the composition of polycrystalline compound semiconductor material.

## 2. Description of the Related Art

(General related art in spectroscopic ellipsometry)

[0002] A spectroscopic ellipsometer measures the change in polarization between incident and reflected light, and calculates the film thickness ( $d$ ) and complex refractive index ( $N = n - ik$ ) from the change in polarization. The change in polarization ( $\rho$ ) is represented by  $\rho = \tan\Psi \exp(i\Delta)$ , and is dependent upon the parameters such as the wavelength ( $\lambda$ ), the incident angle ( $\phi$ ), the film thickness, the complex refractive index, and accordingly, the relationship between these parameters can be represented by the following expression.

$$(d, n, k) = F(\psi, \Delta, \lambda, \phi)$$

[0003] In case of single wavelength ellipsometer, if the incident angle is fixed, only two independent variables of three unknown values of ( $d, n, k$ ) can be measured, and accordingly, there is the need to fix one of  $d, n$ , and  $k$  as a known value. Note that in the event that measurement is made with multiple incident angles, the number of measured variables increases, even if the single wavelength ellipsometer is used. However, measured pairs of ( $\Psi\phi_i, \Delta\phi_i$ ) corresponding to different incidence angles ( $\phi$ ), are partly correlated, leading to difficulties in obtaining precise values of  $d, n$ , and  $k$ .

[0004] The measured spectrum measured by spectroscopic ellipsometer ( $\Psi_E(\lambda_i), \Delta_E(\lambda_i)$ ), which represents the change in polarization due to reflection from single-layer or multi-layer thin films formed on a substrate, includes all information with regard to  $n$  and  $k$  of the aforementioned substrate, and  $d, n$ , and  $k$  of each layer. However, the single combination of the information with regard to  $n$  and  $k$  of the aforementioned substrate, and  $d, n$ , and  $k$  of each layer, cannot be simply extracted from the aforementioned measured spectra (excluding the case of semi-infinite substrate). In general, the method for extracting of the aforementioned single combination is referred to as "spectroscopic ellipsometry data analysis". During this analysis, modeling is performed using the information with regard to  $n$  and  $k$  of the aforementioned substrate, and  $d, n$ , and  $k$  of each layer. The information regarding to  $n$  and  $k$  of the substrate and each layer included in the model is obtained from reference data (known table data), a dispersion formula, or optical constants of a single-layer thin film from a similar material.

[0005] The dispersion formula represents the wavelength-dependency of the dielectric constant of the material, wherein the dielectric constant  $\epsilon(\lambda)$  can be determined in the optical range between near infrared light and ultraviolet light based upon the atomic structure of the material. Known examples of dispersion formulas include a formula based on classical physics (a harmonic oscillator), a formula based on quantum mechanics, an empirical formula, and the like, which generally include two or more parameters. The model is applied to the measured data by adjusting all the unknown values (thickness of each layer, parameters of the dispersion formula, volume fractions of material's components, or the like) included in the aforementioned model. This processing is referred to as "fitting", wherein the thickness, parameters of dispersion formula, the volume fractions, and the like, of each layer are obtained. The dielectric constant  $\epsilon(\lambda)$  of the material can be calculated from the parameters of the dispersion formula, based upon the fitting results. The relation between the dielectric constant of the material and the refractive index is represented by the following expression.

$$\epsilon = N^2$$

[0006] Now, brief description will be made regarding fitting operation frequently employed in methods according to the present invention.

(Description regarding the fitting figure of merit  $\chi^2$ )

[0007] With the set of  $N$  pairs of measured (experimental) data as  $\text{Exp}(i = 1, 2, \text{ and so on through } N)$ , and with the set of  $N$  pairs of the data calculated using the model as  $\text{Mod}(i = 1, 2, \text{ and so on through } N)$ , making assumption that error of measurement follows normal distribution, and with the standard deviation as  $\sigma_i$ , the mean square error ( $\chi^2$ ) is represented by the expression

$$\chi^2 = [1 / (2N - P)] \sum_{i=1}^N (\text{Exp} - \text{Mod})^2 / \sigma_i^2$$

wherein  $P$  represents the number of the parameters. The aforementioned expression indicates that the smaller  $\chi^2$  is, the better the model matches the measured results. Accordingly, the best model can be selected from multiple models by selecting the model having the smallest  $\chi^2$ .

[0008] The aforementioned change in light polarization is proportional to the volume through which the light passes (The phase angle ( $\beta$ ) multiplied by the area of the beam's cross section). The phase angle ( $\beta$ ) is represented by the following expression

$$\beta = 2\pi(d/\lambda)(N^2 - N_A^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2}$$

wherein  $N_A$  and  $N$  represent the complex refractive indices of the ambient and substrate respectively.

[0009] Making an assumption that the beam's cross section is constant, the change in polarization can be expressed

Change in polarization  $\propto$  Film thickness ( $d$ )

$\times$  Complex refractive index ( $n$ )  $\times f(\phi)$

wherein  $\phi$  represents the incident angle.

[0010] As can be understood from this expression, in the event that the film thickness ( $d$ ) and the complex refractive index ( $N$ ) are small values, the change of the phase angle ( $\beta$ ) becomes small, and the measurement might become difficult.

[0011] Furthermore, as can be understood from the aforementioned expression, the precision of the incident angle affects the change in polarization. Accordingly, a method for obtaining a precise incident angle is necessary. That is to say, determination of the precise incident angle allows the precise determination of the change in the polarization of reflected light.

[0012] Furthermore, there is great demand for a method for obtaining the precise composition ratio of the compound semiconductor layer, or a method for maintaining the composition ratio in a predetermined range. The complex refractive index  $N$  of a compound semiconductor layer  $A_{(1-x)}B_x$  is determined, depending on the value of  $x$ . For example, in a case of a compound semiconductor layer  $A_{(1-x)}B_x$  formed by atoms  $A$  and  $B$  on the substrate  $A$ , and furthermore in the event that the composition ratio  $x$  is small, the difference between the  $(n_0, k_0)$  of the substrate and the  $(n_j, k_j)$  of the compound semiconductor layer is almost non-existent, leading to small change in polarization, due to this layer. Accordingly, the inventors of the present invention believe that precise measurement of the incident angle is important (see Figs. 18 and 19).

[0013] Recently, there is great demand for measurement of the concentration or the like of the atoms (atoms of interest) in a desired polycrystalline compound semiconductor layer.

[0014] In the present invention, Effective Medium Theory (EMT) is used to calculate the effective dielectric function of materials, those dielectric function's wavelength dependence is difficult or impossible to express, using only one dispersion formula.

[0015] In general, the effective dielectric constant ( $\epsilon$ ) of the host material which contains  $N$  number of inclusions (guest materials), each inclusion layer enough to possess its own dielectric constant, is represented by the expression

$$(\epsilon - \epsilon_h) / (\epsilon + k\epsilon_h) = \sum_{j=1}^N f_j (\epsilon_j - \epsilon_h) / (\epsilon_j + k\epsilon_h)$$

wherein  $\epsilon_h$  represents the dielectric constant of the host material,  $\epsilon_j$  represents the dielectric constant of the j-th guest material, and k represents a screening factor.

[0016] Now, let us consider a case in which one cannot distinguish between the host material and the guest material, i.e., a case that materials of comparable amount have been mixed. In this case, approximation can be made wherein the dielectric constant of the host material and the effective dielectric constant of mixed material are the same  $\epsilon_h = \epsilon$ , therefore  $\epsilon_h$  in the aforementioned expression is replaced by the effective dielectric constant  $\epsilon$ . The aforementioned approximation is called "Bruggeman Effective Medium Approximation", which will be simply referred to as "EMA" in this specification hereafter. Using the EMA, the effective dielectric constant  $\epsilon$  of a material, wherein three spherical components a, b, and c have been uniformly mixed, is obtained by the expression

$$f_a (\epsilon_a - \epsilon) / (\epsilon_a + 2\epsilon) + f_b (\epsilon_b - \epsilon) / (\epsilon_b + 2\epsilon) + f_c (\epsilon_c - \epsilon) / (\epsilon_c + 2\epsilon) = 0$$

wherein  $\epsilon$  represents the effective dielectric constant which is to be obtained,  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ , and  $\epsilon_c$  represent the dielectric constants of the spherical components a, b, and c, respectively, and  $f_a$ ,  $f_b$ , and  $f_c$  represent the volume fraction of the corresponding components. Volume fraction will be referred to as "VF", hereafter. Note that  $f_a + f_b + f_c = 1$ .

[0017] Effective Medium Approximation (EMA) is applicable, if the separate regions (components) of mixed material are small compared to the wavelength of light. EMA is used to model thin film on substrate, if this film is either microscopically inhomogeneous or discontinuous or formed by several physically mixed materials.

[0018] Now, description will be made regarding a case that the materials a, b, and c have been mixed. In this case, EMA is used to calculate the dielectric constant of the mixed layer from the volume fractions of each component and the dielectric constants of corresponding materials a, b and c. Dielectric constant of each component can be determined by either reference data or dispersion formula. Assuming the mixed layer thickness, model can be built and fitted to the measured data.

[0019] Crystalline material as used here means a single crystal, which can be regarded as being formed of a single infinite grain (having no grain boundary). On the other hand, actual polycrystalline material is formed of a great number of single crystals (grains), or a great number of grains and amorphous components (material may contain cavities depending on the manufacturing method). To facilitate description, in general, polycrystalline material can be regarded as a mixture of the crystalline and the amorphous components, or a mixture of the crystalline, amorphous, and void components. Accordingly, the dielectric constant of the polycrystalline material can be calculated using the aforementioned EMA.

[0020] Dielectric constants are well known for various crystalline materials, and in general, known data (reference) is used. On the other hand, the dielectric constant of the amorphous material is greatly influenced by the manufacturing method, and accordingly, reference data exists and can be used only for limited materials manufactured by limited number of methods.

[0021] With the polycrystalline material, the size of grains, the size of grain boundaries, the presence or absence of the amorphous component, and the crystallization ratio have a great influence upon the dielectric constant thereof. Accordingly, reference exists and can be used only for limited materials manufactured by limited number of methods.

[0022] For materials which are commonly employed in the semiconductor industry, such as silicon, reference exists and can be used not only for crystalline silicon (c-Si), but also for amorphous silicon (a-Si) and polysilicon (p-Si).

[0023] Dielectric constant reference exists and can be also used for crystalline SiGe (c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>), which has recently come into great demand, with various Ge concentrations (x). The dielectric constant of the crystalline SiGe (c-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) is dependent on the Ge concentration, and accordingly, the Ge concentration can be calculated by obtaining the dielectric constant of the c-SiGe from the spectroscopic ellipsometry data.

[0024] On the other hand, polycrystalline SiGe (p-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) can have not only various Ge concentrations but also various crystallization ratios, as described above. Accordingly, the dielectric constant of the polycrystalline SiGe (p-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) is influenced by the Ge concentration and the crystallization ratio thereof. Thus, it is difficult to make a reference for the polycrystalline SiGe (p-Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>).

[0025] As described above, the Ge concentration of p-SiGe cannot be calculated based upon the dielectric constant calculated from spectroscopic ellipsometry data using a reference in the same way as with c-SiGe described above.

## SUMMARY OF THE INVENTION

[0026] Accordingly, it is a first object of the present invention to provide a thin film measurement method using spectroscopic ellipsometry for determining the thin film structure by building a model including a combination of a film thickness, complex refractive index, and the like, by calculating the simulation spectra, and by performing fitting with regard to the simulation spectra and the measured spectra.

[0027] It is a second object of the present invention to provide a composition-determining method for a compound

semiconductor layer on a substrate for determining thin film structure and the composition ratio by building a model including a combination of a film thickness, complex refractive index, and the like, of the compound semiconductor layer, by calculating the simulation spectra, and by performing fitting with regard to the simulation spectra and the measured spectra taking the incident angle as a parameter.

[0028] It is a third object of the present invention to provide a measurement method for calculating the concentration of the atoms of interest in polycrystalline compound semiconductor based upon ellipsometry data using a new approximation calculation.

[0029] In order to achieve the aforementioned first object, the present invention provides a measuring method for a thin film on a substrate which is to be measured, using a spectroscopic ellipsometer which comprises a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring a thin film on a substrate which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of the incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ , a modeling spectrum calculating step wherein a model including the substrate with  $(N_0, n_0, k_0)$ , a first layer with  $(d_1, N_1, n_1, k_1)$ , and a j-th layer with  $(d_j, N_j, n_j, k_j)$ , is formed, and modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are obtained based upon the model using reference data or a dispersion formula, a comparative evaluating step wherein comparison is made between the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result, and a modifying step wherein the model not satisfying the predetermined evaluation criteria is modified, and processing in the modeling spectrum calculating step and processing in the comparative evaluating step are performed again.

[0030] Evaluation of the model may be performed with an evaluation criterion wherein the mean square error of the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  is obtained for each model, and the model with the minimal mean square error is determined to be the best model.

[0031] Simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  may be calculated with an incident angle  $\phi_k$  as a parameter around the nominal incident angle  $\phi_0$  used in the spectrum measuring step, in the model simulation spectrum calculating step, and a comparison may be made between the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to the modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria may be determined as the measured result in the comparative evaluating step.

[0032] In order to achieve the aforementioned second object, the present invention provides a composition determining method for a compound semiconductor layer wherein the surface of a compound semiconductor layer formed on a substrate is measured using a spectroscopic ellipsometer, and the composition ratios x and y of the compound semiconductor layer formed on the substrate are determined, the composition determining method which comprises a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring a thin film on a substrate which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of the incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ , a modeling spectrum calculating step wherein a model including the substrate with  $(N_0, n_0, k_0)$ , and j-th layers with  $(d_j, N_j, n_j, k_j)$ , is formed, and modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are obtained based upon the model, a comparative evaluating step wherein comparison is made between the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result (d, n, k, and the composition ratio are determined), and a modifying step wherein the model not satisfying the predetermined evaluation criteria is modified, and processing in the modeling spectrum calculating step and processing in the comparative evaluating step are performed again.

[0033] Evaluation of the model may be performed with an evaluation criterion wherein mean square error of the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  is obtained for each model, and the model with the minimal mean square error is determined to be the best model.

[0034] Simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  may be calculated with an incident angle  $\phi_k$  as a parameter around the nominal incident angle  $\phi_0$  used in the spectrum measuring step, in the model simulation spectrum calculating step, and wherein a comparison may be made between the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and the modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to the modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria may be determined as the measured result in the comparative evaluating step.

[0035] The composition determining processing may be performed for a compound semiconductor layer formed of SiGe, AlGaAs, InGaAsP, InGaAs, InAlAs, InGaP, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, InAsSb, HgCdTe, ZnMgSSe, ZnSSe, ZnCdSe, ZnMnSe, ZnFeSe, or ZnCoSe.

[0036] In order to achieve the aforementioned third object, the present invention provides a composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer, which comprises a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring the polycrystalline compound semiconductor layer with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of the incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ , and a first analyzing stage including a first step for forming multiple models including the substrate with the complex refractive index of  $(N_0, n_0, k_0)$  and layers with the complex refractive indexes

of  $(N_1 (n_1, k_1))$ ,  $(N_2 (n_2, k_2))$ , and so on, and with film thicknesses, wherein the complex refractive index of the polycrystalline compound semiconductor layer is calculated based upon an assumption that the polycrystalline compound semiconductor layer is formed of the mixture of crystalline compound semiconductor containing the atom of interest, amorphous compound semiconductor containing the atom of interest, and crystalline compound semiconductor not containing the atom of interest, a second step for obtaining parameters of a dispersion formula for the unknown amorphous compound semiconductor by performing fitting with the film thicknesses and the volume fraction as variables, a third step for selecting the result with the minimal mean square error and the minimal volume fraction of the amorphous compound semiconductor from the fitting results, and a fourth step for selecting the result with the minimal mean square error and the minimal volume fraction of the amorphous compound semiconductor from the best results from a plurality of models.

[0037] The analyzing step may include the above-described first analyzing stage, a second analyzing stage including a first step for obtaining the film thickness and the volume fraction of the polycrystalline compound semiconductor layer or other layers by performing fitting based upon the best model obtained in the step 4 in the first analyzing stage, a second step for evaluating the fitting results, and a third step for storing the evaluated results, and a calculating step for calculating the composition of the atom of interest based upon the volume fraction of the polycrystalline compound semiconductor layer and the composition ratio of the atom of interest contained in the polycrystalline compound semiconductor layer.

[0038] Making an assumption that the polycrystalline compound semiconductor layer is formed of the mixture of a crystalline component (known reference data can be used) and an amorphous component, the composition ratio of the polycrystalline compound semiconductor may be obtained based upon the composition ratio and the volume fraction of the corresponding crystalline component, more specifically, making an assumption that the polycrystalline compound semiconductor layer is formed of two kinds of crystalline compound semiconductor a1 and a2, which contain two kinds of atoms P and Q with different composition ratios (X) of the atom of interest Q, and one kind of amorphous compound semiconductor b containing the atom of interest Q, i.e., the polycrystalline compound semiconductor layer is formed of a1 formed of  $P_{(1-x_1)}Q_{x_1}$  with the volume fraction of  $Vf_1$ , a2 formed of  $P_{(1-x_2)}Q_{x_2}$  with the volume fraction of  $Vf_2$ , and b formed of R with the volume fraction  $Vf_3$ , the concentration of the atom of interest contained in the polycrystalline compound semiconductor may be calculated in a concentration calculation step with the expression

$$\{\text{Concentration of the atom of interest contained in polycrystalline compound semiconductor} = (X_1 \cdot Vf_1 + X_2 \cdot Vf_2) \cdot 100 / (Vf_1 + Vf_2) \text{ [atomic \%]}\}.$$

[0039] Approximate calculation may be performed making an assumption that the composition ratio of the amorphous component of the polycrystalline compound semiconductor is the same as the effective composition ratio of the crystalline component thereof.

[0040] The a1 may represent crystalline SiGe with Ge concentration of  $x_1$  ( $Si_{(1-x_1)}Ge_{x_1}$ ) and with the volume fraction of  $Vf_1$ , the a2 may represent crystalline SiGe with Ge concentration of  $x_2$  ( $Si_{(1-x_2)}Ge_{x_2}$ ) and with the volume fraction of  $Vf_2$ , and the b may represent amorphous SiGe with the volume fraction of  $Vf_3$ .

[0041] The aforementioned composition determining method may further comprise a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring the polycrystalline compound semiconductor layer on a substrate which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of the incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ , and a second step wherein processing up to the first step of the above-described second analyzing stage described is performed for multiple measurement conditions (Zi) which can be anticipated, and the model with the minimal mean square error, or the model with the minimal mean square error which is in a predetermined range between the predetermined minimal and maximal values of the film thickness, parameters of the dispersion formula, volume fraction, or incident angle, is selected from the results obtained for the multiple measurement conditions.

[0042] The mean square errors of the fitting results and measured values may be obtained, and the minimal mean square error, or the minimal mean square error of which the corresponding value is in a predetermined range between the predetermined minimal and maximal values of the film thickness, parameters of the dispersion formula, volume fraction, or incident angle, may be selected as the minimal mean square error value in steps for selecting the result with the minimal error in the above-described first and second analyzing stages.

[0043] Thus, the present invention provides the semiconductor industry and others with a thin film property measuring method using a spectroscopic ellipsometer for precisely measuring the properties of a thin-film such as the thickness, composition, optical constants, and so forth.



## BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0044]

- 5 Fig. 1 is a block diagram which illustrates a configuration of an ellipsometer used in the present invention;  
 Fig. 2 is a flowchart for describing a thin film measuring method according to the present invention;  
 Fig. 3 is a chart which shows measured spectroscopic data obtained in Step 20 of the thin film measuring method;  
 Fig. 4 is a diagram for describing data of a model which is set in Step 21 of the thin film measuring method;  
 Fig. 5 is a chart which shows obtained data based upon the model used in Step 22 of the thin film measuring method;  
 10 Fig. 6 is a chart wherein measured spectroscopic data which is to be compared in Step 23 of the thin film measuring method and the data obtained based upon the model are superimposed;  
 Fig. 7 is a diagram for describing fitting performed in Step 24 of the thin film measuring method;  
 Fig. 8 is a diagram for describing alternation of the model performed in Step 25 of the thin film measuring method;  
 Fig. 9 shows a chart showing the data obtained based upon the determined model, and a diagram illustrating the determined structure, for describing Step 26 of the thin film measuring method;  
 15 Fig. 10 is a flowchart for describing a composition determining method for compound semiconductor according to the present invention;  
 Fig. 11 is a chart which shows measured spectroscopic data obtained in Step 20 of the composition determining method;  
 Fig. 12 is a diagram for describing the data of a model which is set in Step 21 of the composition determining method;  
 20 Fig. 13 is a chart which shows the data based upon the model obtained in Step 22 of the composition determining method;  
 Fig. 14 is a chart wherein measured spectroscopic data which is to be compared in Step 23 of the composition determining method and the data obtained based upon the model are superimposed;  
 25 Fig. 15 is a diagram for describing fitting performed in Step 24 of the composition determining method;  
 Fig. 16 is a diagram for describing alternation of a model performed in Step 25 of the composition determining method;  
 Fig. 17 shows a chart showing the data based upon the determined model, and a diagram illustrating the determined structure, for describing Step 26 of the composition determining method;  
 30 Fig. 18 is a data table used for determining the best model including the film thickness and composition ratio by performing fitting with an incident angle as a parameter in the composition determining method;  
 Fig. 19 is a chart which shows the data obtained by the aforementioned fitting in the composition determining method;  
 Fig. 20 is a conceptual schematic diagram which illustrates the structure of a layer which is to be measured in the composition determining method;  
 35 Fig. 21 is a basic flowchart which shows a composition determining method for polycrystalline compound semiconductor according to the present invention;  
 Fig. 22 is a flowchart which shows a first analyzing stage of the composition determining method, in detail; and  
 40 Fig. 23 is a flowchart which shows a second analyzing stage and a calculating step of the composition determining method, in detail.

## DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0045] Description will be made below regarding embodiments of the present invention with reference to the drawings.

[0046] Fig. 1 is a block diagram which illustrates a configuration of an ellipsometer employed for a method according to the present invention. The spectroscopic ellipsometer shown in the block diagram performs a spectroscopic measurement step 10 to obtain the measured spectroscopic data described later.

[0047] A Xe lamp 1 is a so-called white light source for emitting light containing a great number of wavelength components. The light emitted from the Xe lamp 1 is introduced to a polarizer 3 through an optical fiber 2. The light polarized by the polarizer 3 is cast onto the surface of a sample 4 which is to be measured with a predetermined incident angle (e.g.,  $\phi = 75^\circ$ ). The reflected light from the sample 4 is introduced to an analyzer 6 through a photo-elastic modulator (PEM) 5. The reflected light is subjected to phase modulation with a frequency of 50 kHz by the photo-elastic modulator (PEM) 5. As a result the polarization of the reflected light, which is originated from the linearly polarized incident light, will change periodically from linearly to elliptically. Accordingly,  $\Psi$  and  $\Delta$  can be determined within several msec. The output from the analyzer 6 is connected to a spectroscope 8 through an optical fiber 7. The output data from the spectroscope 8 is acquired by a data acquisition unit 9, whereby the spectroscopic measurement step 10 to obtain the measured spectroscopic data ends. Note that the PEM 5 may be situated in front of the polarizer 3 or the analyzer 6.

(Description regarding a thin film measuring method according to the present invention)

[0048] Fig. 2 is a flowchart which shows a thin film measuring method using a spectroscopic ellipsometer according to the present invention.

(Step 20)

[0049] In Step 20, comparative data is formed based upon the measured spectroscopic data. That is to say, the measured spectroscopic data acquired in Step 10 (spectroscopic measurement step to obtain measured spectroscopic data) is converted into the comparative data in the form of  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$ .

[0050] Fig. 3 is a chart showing an example of the measured spectroscopic data acquired in Step 20. The vertical axis represents the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$ .

(Step 21)

[0051] In Step 21, modeling is performed for a material which is to be measured with spectroscopic ellipsometer. Fig. 4 is a diagram for describing data of a model formed in Step 21. The model is formed, taking into consideration the manufacturing process or the like for the sample which is to be measured of which the measured data has been converted into the comparative data in the aforementioned Step 20. Setting is made for the optical constants, composition, and film thickness (d), of the substrate and each layer. In the present embodiment, making assumption that the first layer is  $\text{SiO}_2$  with the film thickness d of 1000 Å deposited on the Si substrate, and setting is performed for the optical constants (n, k or  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$ ) of the substrate and the first layer  $\text{SiO}_2$ . Note that known values are used for the optical constants, and the values are modified as appropriate using previously accumulated data.

(Step 22)

[0052] In Step 22, modeling spectra are formed as a comparative data based upon the simulation model formed in the above-described Step 21 using the dispersion formula. Fig. 5 is a chart which shows the data from the model calculated in Step 22. The vertical axis and the horizontal axis are the same as described in Fig. 3. As described above, the modeling spectra are formed based upon the model employed in Step 21 using the dispersion formula. The dispersion formula represents the wavelength-dependency of the material, and accordingly, n and k, or  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$  can be calculated based thereupon for each wavelength. Subsequently, the modeling spectra are formed by calculating  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  from the calculated n and k, or  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$ , and the thickness d of the aforementioned first layer.

(Step 23)

[0053] In Step 23, a comparison is made between the measured spectroscopic data and the modeling comparative data. Fig. 6 is a chart wherein the measured spectroscopic data and the modeling data, which are to be compared in Step 23, are superimposed. That is to say, the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  calculated in Step 22 and the measured spectrum  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  obtained in Step 20 are compared.

(Step 24)

[0054] In Step 24, evaluation is made for the above-described comparison results. Fig. 7 is a diagram for describing fitting performed in Step 24. In this step, determination is made whether or not the measured data matches the model based upon the results of fitting parameters wherein parameters are adjusted so that the difference becomes minimal between  $(\Psi_E(\lambda_i), \Delta_E(\lambda_i))$  and  $(\Psi_M(\lambda_i), \Delta_M(\lambda_i))$  using the least square method. Evaluation is made as follows. First, determination is made whether or not the aforementioned mean square error ( $\chi^2$ ) of the model is within a predetermined range, or determination is made which  $\chi^2$  of models obtained in Step 24 included in finite repeated looping including Step 25 (Step 22 → Step 23 → Step 24 → Step 25 → Step 22) described later is minimal. Subsequently, the model corresponding to the determination is selected as the model which matches the measured data.

(Step 25)

[0055] Fig. 8 is a diagram for describing alternation of the model in Step 25. In Step 25, in the event that determination has been made that the model does not match the measured spectroscopic data in Step 24, the model is modified to be evaluated as a new model. In this example, the film thickness of the  $\text{SiO}_2$  layer set in Step 21 is changed from 1000 Å to 2000 Å. Furthermore, the optical constants, composition, or the like of each layer are changed as appropriate,

whereby the next model is determined.

(Step 22)

- 5 [0056] In Step 22, the next  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are theoretically obtained based upon the model set in Step 25. The processing of Step 23, Step 24, Step 25, and Step 22, is repeatedly performed.

(Step 26)

- 10 [0057] Fig. 9 is a diagram which shows a chart of  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  calculated from the fitted parameters (with result thickness and dispersion formula parameters) and a structure with regard to the determined model for describing Step 26.

- [0058] In Step 26, the data of the model determined to match the measured data in the above-described Step 24 is determined as the measurement results, and represents the end of measurement. In this example, the model with the  $\text{SiO}_2$  film thickness of 1820.4 Å is determined from the model's set in the above-described repeated processing, having exhibited the minimal  $\chi^2$ .

- 15 [0059] Next, description will be made regarding a case wherein measurement is made taking the incident angle around the nominal incident angle  $\phi_0$  as a parameter. As described above, the change in polarization (p) is represented by  $p = \tan \Psi \exp(i\Delta)$ , and is dependent upon the parameters such as the wavelength ( $\lambda$ ), the incident angle ( $\phi$ ), the film thickness; the complex refractive index, and the like, and the relationship between these parameters can be represented by the following expression.

$$(d, n, k) = F(\Psi, \Delta, \lambda, \phi)$$

- 25 [0060] It is anticipated that a model with the incident angle  $\phi_0$  minutely modified matches the measured data better than the model with the nominal incident angle  $\phi_0$  shown in Fig. 1, due to minute roughness of the sample surface. Accordingly, it is reasonable to think that the above-described  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  have been measured with the incident angle modified from  $\phi_0$ .

- 30 [0061] That is to say, with the thin film measurement method using the aforementioned spectroscopic ellipsometer, measurement is made as follows. First, the above-described  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  are obtained by the measurement with the nominal incident angle  $\phi_0$ . In the above-described model simulation spectrum calculation step for obtaining the above-described  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , the simulation spectra  $\Psi_{M0}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{M0}(\lambda_i)$  with the incident angle as the nominal incident angle  $\phi_0$ , and the simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  with the incident angle  $\phi_k$  around the nominal incident angle  $\phi_0$  are obtained. The obtained simulation spectra calculated in Step 21 are compared to  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$ .

- 35 [0062] In this example, in Step 21, multiple models are built for one combination of (d, n, k) with incident angles around the aforementioned nominal incident angle  $\phi_0$  of 75.00°, e.g., angles ... 74.8°, ... 75.0°, ... 75.2° and so forth. In the same way, multiple models are formed for other combinations of (d, n, k) with incident angles around the aforementioned nominal incident angle  $\phi_0$ , e.g., angles ... 74.8°, ... 75.0°, ... 75.2° and so forth. The combination exhibiting the minimal  $\chi^2$  is selected from the aforementioned combinations as the best model through Step 24.

- 40 [0063] As described above in detail, with the thin film measurement method using a spectroscopic ellipsometer according to the present invention, the thin film structure which has been difficult to measure can be measured with better precision and in a sure manner by using modeling, and furthermore by performing fitting of the incident angle.

- 45 (Description regarding a composition determining method for a compound semiconductor layer on a substrate according to the present invention)

- [0064] Fig. 10 is a flowchart which shows a composition determining method for a compound semiconductor layer on a substrate using a spectroscopic ellipsometer according to the present invention.

50 (Step 20)

- [0065] In Step 20, the measured spectroscopic data is converted into comparative data. That is to say, the measured spectroscopic data acquired in the previous Step 10 is converted into the comparative data in the form of  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$ .

- 55 [0066] Fig. 11 is a chart which shows the measured spectroscopic data obtained in Step 20. The vertical axis represents the measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  which represents the change in polarization of the reflected light.

(Step 21)

[0067] In Step 21, modeling is performed for a material which is to be measured with spectroscopic ellipsometer. Fig. 12 is a diagram for describing data of a model built in Step 21. The model is built, taking into consideration the manufacturing process or the like for the sample which is to be measured of which the measured data has been converted into the comparative data in the previous Step 20. Setting is made for the optical constants, composition, and film thickness (d), of the substrate and each layer.

[0068] In the present embodiment, let us make an assumption that a first layer SiGe ( $x = 0.15$ ), which is a compound semiconductor layer, is formed with the film thickness d of 800 Å on a Si substrate. Furthermore, let us make an assumption that a second layer which is a native oxide layer of the compound semiconductor layer is formed thereupon. Making an assumption that the second layer is formed with the film thickness d of 20 Å, the optical constants (n and k, or  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$ ) and the composition ratios of the substrate and the first and second layers are setup. Note that reference data is used for the optical constants. If necessary, the reference data can be modified, using previously accumulated data and stored in database.

(Step 22)

[0069] In Step 22, modeling spectra are formed as a comparative data based upon the simulation model formed in the above-described Step 21. Fig. 13 is a chart which shows the data from the model calculated in Step 22. The vertical axis and the horizontal axis are the same as described in Fig. 11. The modeling spectra are formed based upon the model employed in Step 21. Setting the optical constants n and k, or  $\epsilon_r$  and  $\epsilon_i$  to the known values for each wavelength, and setting the aforementioned film thicknesses of the first and second layer d to the determined values,  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are calculated, whereby the modeling spectra are formed.

(Step 23)

[0070] In Step 23, a comparison is made between the measured spectroscopic data and the modeling comparative data. Fig. 14 is a chart wherein the measured spectroscopic data and the modeling data, which are to be compared in Step 23, are superimposed. That is to say, the modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  calculated in Step 22 and the measured spectrum  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  obtained in Step 20 are compared.

(Step 24)

[0071] In Step 24, evaluation is made for the above-described comparison results. Fig. 15 is a diagram for describing fitting performed in Step 24. In this step, determination is made whether or not the measured data matches the model based upon the results of fitting parameters wherein parameters are adjusted so that the difference becomes minimal between  $(\Psi_E(\lambda_i), \Delta_E(\lambda_i))$  and  $(\Psi_M(\lambda_i), \Delta_M(\lambda_i))$  using the least square method.

[0072] Evaluation is made as follows. First, determination is made whether or not the aforementioned mean square error ( $\chi^2$ ) of the model is within a predetermined range, or determination is made which  $\chi^2$  of models obtained in Step 24 in finite repeated looping including Step 25 (Step 22 → Step 23 → Step 24 → Step 25 → Step 22) described later is minimal. Subsequently, the model corresponding to the determination is selected as the best model which matches the measured data.

(Step 25)

[0073] Fig. 16 is a diagram for describing alternation of the model in Step 25. In Step 25, in the event that determination has been made that the model does not match the measured spectroscopic data in Step 24, the model is modified to be evaluated as a new model. In this example, the film thickness of the SiGe, which is the first layer set in Step 21, is changed from 800 Å to 2000 Å, and the composition ratio x thereof is changed from 0.15 to 0.2. Furthermore, the optical constants, compositions, or the like, of each layer are changed as appropriate, whereby the next model is determined.

(Step 22)

[0074] In Step 22, the next  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are theoretically obtained based upon the model set in Step 25. The processing of Step 23, Step 24, Step 25, and Step 22, is repeatedly performed.

(Step 26)

[0075] Fig. 17 is a diagram which shows a chart of  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  calculated from the fitted parameters (with result thickness and dispersion formula parameters) and a structure with regard to the determined model for describing Step 26. In Step 26, the data of the model determined to match the measured data in the above-described Step 24 is determined as the measurement results, and represents the end of measurement. In this example, the model is selected wherein the first layer is formed of SiGe ( $x = 0.18$ ) with the film thickness of 1808.4 Å and with optical constants ( $n_1$ ,  $k_1$ ), and the second layer is formed of native oxide of the compound semiconductor layer, with the film thickness of 20.8 Å and the optical constants ( $n_2$ ,  $k_2$ ), from the models evaluated in the above-described repeated processing, having exhibited the minimal  $\chi^2$ .

[0076] Two methods are known for determining the aforementioned composition ratio. While in the present embodiment, description has been made regarding the method for determining the composition ratio in the same time as with the film thickness and the optical constants as shown in Step 26, a method may be employed wherein the film thickness and the optical constants are obtained from the measurement results, following which the composition is determined based upon the relation between the dielectric constant (optical constant) and the composition ratio. Note that, the optical constants can be represented by the reference data, as well as the optical constants can be calculated using the dispersion formula (which represents the wavelength-dependency of the dielectric constant of the material).

[0077] Next, description will be made regarding a case that measurement is made taking the incident angle around the nominal incident angle  $\phi_0$  as a parameter. As described above, the change in polarization ( $p$ ) is represented by  $p = \tan\Psi \cdot \exp(i\Delta)$ , and is dependent upon the parameters such as the Wavelength ( $\lambda$ ), the incident angle ( $\phi$ ), the film thickness, the complex refractive index, and the like, and the relationship between these parameters can be represented by the following expression.

$$(d, n, k, \text{composition ratio}) = F(\Psi, \Delta, \lambda, \phi)$$

[0078] It is anticipated that a model with the incident angle  $\phi_0$  minutely modified matches the measured data better than with the model with the nominal incident angle  $\phi_0$ , due to minute roughness of the sample surface. Accordingly, it is reasonable to think that the above-described  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  have been measured with the incident angle modified from  $\phi_0$ .

[0079] That is to say, with the thin film measurement method using the aforementioned spectroscopic ellipsometer, measurement is made as follows. First, the above-described  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  are obtained by the measurement with the nominal incident angle  $\phi_0$ . In the above-described model simulation spectrum calculation step for obtaining the above-described  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , the simulation spectra  $\Psi_{M0}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{M0}(\lambda_i)$  with the incident angle as the nominal incident angle  $\phi_0$ , and the simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  with the incident angle  $\phi_k$  around the nominal incident angle  $\phi_0$  are obtained. The obtained simulation spectra calculated in Step 21 are compared to  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$ .

[0080] Now, an example will be described with reference to Figs. 18 and 19. In Fig. 18,  $\chi^2$  values are shown with the incident angles around the aforementioned nominal incident angle  $\phi_0$  from  $\phi_{kmin}$  of 74.85°, progressively incremented by  $\Delta\phi_k$  of 0.01°. As described above, the best combination of the film thickness and the composition ratio is determined based upon the  $\chi^2$  values. In this example,  $\phi_{kmax}$  is set to 75.00°. In this example, the models are consecutively formed with the incident angle  $\phi_k$ , the film thickness  $d$ , and the composition ratio  $x$ , and fitting is performed in a step corresponding to the aforementioned Step 21 using the models. In Fig. 18, the uppermost row of the table shows the  $\chi^2$  value of 0.6292 obtained from the best combination of the film thickness  $d_{kmin}$  of 1100.4 Å and the composition ratio  $x_{kmin}$  of 7.7876 atomic % for the incident angle  $\phi_{kmin}$  of 74.85°. Fig. 19 is a chart which shows the Ge concentration in atomic % and  $\chi^2$ , calculated for each incident angle.

[0081] As can be understood from Fig. 18, the  $\chi^2$  value obtained from the combination of the film thickness  $d_{kbest}$  of 1100.3 Å and the composition ratio  $x_{kbest}$  of 8.9277 atomic % for the incident angle  $\phi_{kbest}$  of 74.97° exhibits the minimal value of 0.4406, and accordingly the aforementioned model is determined as the best model, whereby the best film thickness and the composition ratio are determined.

[0082] Note that the line XRD (x-ray diffraction) shown in Fig. 19 indicates the measurement results measured by a different type of a measuring technique for comparison. The concentration of Ge measured by XRD exhibits  $x = 9.00$  atomic % generally the same value as achieved with the present invention. These results show that more precise measurement values can be obtained with the method according to the present invention by performing fitting taking the incident angle as a parameter.

[0083] As described above in detail, with the composition determining method for compound semiconductor layer on a substrate according to the present invention, the composition of the thin film which has been difficult to measure can be measured more precisely and in a more sure manner by using various models, and furthermore by performing fitting of the incident angle.

(Description regarding a composition determining method for polycrystalline compound semiconductor)

[0084] Now, description will be made regarding polycrystalline SiGe as an example. Fig. 20 is a schematic diagram for describing the structure of the measuring object. Fig. 21 is a flowchart of a method according to the present invention. Figs. 22 and 23 show a first and second analyzing stages for concentration calculation, respectively.

[0085] Now, the flow of the method according to the present invention will be described with reference to Fig. 21. First, measurement is made with the apparatus shown in Fig. 1. The measurement process includes a spectrum measurement step 10 for obtaining  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  for each wavelength  $\lambda_i$  in a predetermined range, which represent the change in polarization of incident light and the reflected light, an analyzing step 20 including a first analyzing stage 20 and a second analyzing stage 30, and a calculating step 40 for calculating the concentration of Ge based upon the analyzed results.

[Measurement step]

[0086] Now, description will be made in brief regarding the spectroscopic ellipsometer used in the measuring step.

[0087] A Xe lamp 1 is a so-called white light source for emitting light containing a great number of wavelength components. The light emitted from the Xe lamp 1 is introduced to a polarizer 3 through an optical fiber 2. The light polarized by the polarizer 3 is cast onto the surface of a sample 4 which is to be measured with a predetermined incident angle (e.g.,  $\phi = 75.00^\circ$ ).

[0088] The reflected light from the sample 4 is introduced to an analyzer 6 through a photo-elastic modulator (PEM) 5. The reflected light is subjected to phase modulation with a frequency of 50 kHz by the photo-elastic modulator (PEM) 5. As a result the polarization of the reflected light, which is originated from the linearly polarized incident light, will change periodically from linearly to elliptically. Accordingly,  $\Psi$  and  $\Delta$  can be determined within several msec. The output from the analyzer 6 is connected to a spectroscope 8 through an optical fiber 7. The output data from the spectroscope 8 is acquired by a data acquisition unit 9, whereby the spectroscopic measurement step 10 to obtain the measured spectroscopic data ends. Note that the PEM 5 may be situated in front of the polarizer 3 or the analyzer 6.

[First analyzing stage]

[0089] Let us say that a layer which is to be measured in this example includes a first material (a1), a second material (a2), and a third material (b), which have different optical constants. Furthermore, let us say that these materials have been mixed with the volume fraction of  $Vf_1$ :  $Vf_2$ :  $Vf_3$  ( $Vf_1 + Vf_2 + Vf_3 = 100\%$ ).

[0090] Detailed composition will be shown below.

- a1: c-SiGe with composition of  $Si_{(1-x_1)}Ge_{x_1}$  and with volume fraction of  $Vf_1$
- a2: c-SiGe with composition of  $Si_{(1-x_2)}Ge_{x_2}$  and with volume fraction of  $Vf_2$
- b: a-SiGe, i.e., amorphous SiGe with volume fraction of  $Vf_3$

(Step 1)

[0091] Let us say that we have information that the sample which is to be measured in this example contains Ge at a concentration of 10 atomic % to 30 atomic %. Models (1) and (2) are built taking this information into consideration. Note that  $Si_{98}Ge_{02}$ ,  $Si_{85}Ge_{15}$ , and  $Si_{65}Ge_{35}$  denote reference names, and indicate the composition ratio x of 0.02, 0.15, and 0.35, respectively.

Model (1)

[0092]

Third layer	native oxide layer	$d_{31}$
Second layer	$Si_{98}Ge_{02}(Vf_{11}) + Si_{85}Ge_{15}(Vf_{21}) + a-SiGe(Vf_{31})$	$d_{21}$
First layer	$SiO_2$	$d_{11}$
Substrate	Si	bulk

Model (2)

[0093]

Third layer	native oxide layer	$d_{32}$
Second layer	$\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}(\text{Vf}_{12}) + \text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}(\text{Vf}_{22}) + \text{a-SiGe}(\text{Vf}_{32})$	$d_{22}$
First layer	$\text{SiO}_2$	$d_{12}$
Substrate	Si	bulk

(Step 2) See Fig. 22

[0094] In the above-described models (1) and (2), reference data can be used for the first and third layers. On the other hand, with the second layers in the models (1) and (2), the composition ratios of the first and second materials a1 of c-SiGe ( $\text{Si}_{(1-x_1)}\text{Ge}_{x_1}$ ) and a2 formed of c-SiGe ( $\text{Si}_{(1-x_2)}\text{Ge}_{x_2}$ ) are known, and reference data thereof can be used, but reference data can not be used for the third material b1 of a-SiGe. Accordingly, fitting is made as described below, using the volume fractions (Vf) of the second layer as parameters.

[0095] First, with regard to the model (1), fitting is made as described below, using the volume fractions (Vf) of the second layer as parameters.

[0096] Film thickness of the second layer ( $d_{21}$ )

[0097] Film thickness of the third layer ( $d_{31}$ )

[0098] Dispersion formula parameters for the second layer of a-SiGe ( $\text{DSP}_1$ )

[0099] Next, with regard to the model (2), fitting is made as described below, using the volume fractions (Vf) of the second layer as parameters.

[0100] Film thickness of the second layer ( $d_{22}$ )

[0101] Film thickness of the third layer ( $d_{32}$ )

[0102] Dispersion formula parameters for the second layer of a-SiGe ( $\text{DSP}_2$ ) (Step 3) See Fig. 22

[0103] With regard to the model (1), the results matching the following conditions are selected from the fitting results based upon the volume fractions used as parameters.

Condition 1	Calculated $\chi^2$ is the minimal
Condition 2	The volume fraction of a-SiGe is the minimal
Determined best values	$d_{21}(\text{best})$ , $d_{31}(\text{best})$ , $\text{Vf}_{11}(\text{best})$ , $\text{Vf}_{21}(\text{best})$ , $\text{DSP}_1(\text{best})$ , and $\chi^2_{1}(\text{best})$

[0104] With regard to the model (2), the results matching the following conditions are selected from the fitting results based upon the volume fractions used as parameters.

Condition 1	Calculated $\chi^2$ is the minimal
Condition 2	The volume fraction of a-SiGe is the minimal
Determined best values	$d_{22}(\text{best})$ , $d_{32}(\text{best})$ , $\text{Vf}_{12}(\text{best})$ , $\text{Vf}_{22}(\text{best})$ , $\text{DSP}_2(\text{best})$ , and $\chi^2_{2}(\text{best})$

[0105] In this example, an assumption is made that the p-SiGe layer is formed of the mixture of the c-SiGe with a known composition ratio and the a-SiGe with an unknown composition ratio. That is to say, the composition of the c-SiGe is known value, but the precise composition of the a-SiGe is unknown. Accordingly, the smaller the composition ratio of the a-SiGe is, the more precise Ge concentration of the p-SiGe can be calculated based upon the reference data of c-SiGe. Accordingly, description has been made regarding a case of selecting the results with the minimal volume fraction of a-SiGe.

(Step 4) See Fig. 22

[0106] Furthermore, the best model and results are selected from the best results for all the models with the conditions that  $\chi^2$  and the volume fraction of the a-SiGe are the minimal.

[Second analyzing stage]

[0107] In the second analyzing stage, the final fitting is made with regard to the best model selected in the previous step.

Third layer ( $d_3$ )	Native oxide layer
Second layer ( $d_2$ )	$\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}(\text{Vf}_1) + \text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}(\text{Vf}_2) + \text{a-SiGe}(\text{Vf}_3)$
First layer ( $d_1$ )	$\text{SiO}_2$
Substrate	Si

(Step 1)

[0108] Fitting; is made with regard to the above-described best model, taking the following values as parameters.

[Parameters]

[0109] Film thickness ( $d_1$ ) of the first layer

[0110] Film thickness ( $d_2$ ) of the second layer

[0111] Film thickness ( $d_3$ ) of the third layer

[0112] Volume fractions (Vf) of the materials contained in the second layer

(Step 2)

[0113] The fitting results of the previous step are evaluated.

(Step 3)

[0114] The evaluated results are stored.

[Calculating step]

[0115] As an example, let us say that the composition ratios and the volume fractions of the materials contained in the second layer are determined in the above-described analyzing step as follows. In this case, the Ge concentration is calculated with the following algorithm in the calculating step. Note that  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  and  $\text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}$  are the reference names, and denote the concentrations x of 0.15 and 0.35, respectively, in this example.

[0116] In this example,  $\text{Si}_{(1-x_1)}\text{Ge}_{x_1}(\text{Vf}_1)$ ,  $\text{Si}_{(1-x_2)}\text{Ge}_{x_2}(\text{Vf}_2)$ , and  $\text{a-SiGe}(\text{Vf}_3)$  are  $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$  (72.2%),  $\text{Si}_{65}\text{Ge}_{35}$  (9.23%), and  $\text{a-SiGe}$  (18.57%), in reality. These values are applied to the following expression.

$$\text{Ge concentration (atomic \%)} = (X_1 \cdot \text{Vf}_1 + X_2 \cdot \text{Vf}_2) \cdot 100 / (\text{Vf}_1 + \text{Vf}_2)$$

$$= (0.15 \times 72.2 + 0.35 \times 9.23) \times 100 / (72.2 + 9.23) = 17.27 \text{ [atomic \%]}$$

[0117] As described in detail, with the composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to the present invention, the Ge concentration of polycrystalline SiGe formed on a substrate can be obtained based upon the data obtained using the spectroscopic ellipsometer with the new approximate calculation.

[0118] According to the present invention:

1. The Ge concentration of polycrystalline SiGe can be calculated quickly and in a simple manner, even without precise reference data for the polycrystalline SiGe for each crystallization ratio and each Ge concentration.

2. As described above, with the method according to the present invention, not only the composition of polycrystalline SiGe can be determined, but also the compositions of various polycrystalline materials can be generally determined.

3. The smaller the volume fraction of the amorphous component is, the better the precision of this method is. It can be stated from experience that the concentration of the atom of interest can be obtained with satisfactory precision, even in the event that the volume fraction of the amorphous component is around 20%.

[0119] Various modifications can be made within the scope of the present invention. To facilitate understanding, description has been made regarding acquisition of data and setting of models, using  $\Psi$  and  $\Delta$ , throughout the present specification. Furthermore, the measurement and fitting can be performed in the same way for data set of (n, k), ( $\epsilon_1$ ,



$\epsilon_r$ ),  $(\tan \Psi, \cos \Delta)$ , or  $(I_s, I_c)$ , well known by one skilled in the art, and are encompassed in the present invention.

[0120] While description has been made regarding an example wherein a single layer of  $\text{SiO}_2$  has been formed on a substrate, the present invention can be applied to measurement for single-layer structures or multi-layer structures formed of various materials, and measurement of film thickness in a wide range, as well. Furthermore, while description has been made regarding an example wherein Si substrate is employed, the present invention can be applied to arrangements wherein substrates of other materials (e.g., transparent substrates formed of other materials such as glass, quartz, or the like, or substrates formed of compound semiconductors) are employed, as well.

[0121] Furthermore, while detailed description has been made regarding a case of SiGe as an example of the aforementioned compound semiconductor, the present invention can be applied to determination of the composition of other compound semiconductor layers such as AlGaAs, InGaAsP, InGaAs, InAlAs, InGaP, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, InAsSb, HgCdTe, ZnMgSSe, ZnSSe, ZnCdSe, ZnMnSe, ZnFeSe, and ZnCoSe, as well. Furthermore, while description has been made regarding an arrangement wherein a single layer of SiGe has been formed on a substrate, the present invention can be applied to measurement of multi-layer structures formed of other materials, or to measurement of film thickness in a wide range. Furthermore, while description has been made regarding an example that Si substrate is employed, the present invention can be applied to arrangements wherein substrates of other materials (e.g., transparent substrates formed of other materials such as glass, quartz, or the like, or substrate formed of compound semiconductor) are employed, as well.

[0122] While description has been made regarding a composition determining method for compound semiconductor, wherein the composition ratios are obtained at the same time as with the film thickness and optical constants as shown in Step 26, a method can be employed wherein the film thickness and the optical constants are obtained from the measured results, following which the composition ratios are determined based upon the relation between the dielectric constant (optical constant) and the composition ratios, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0123] While description has been made regarding an arrangement wherein known values (reference data) are employed for the optical constants, an arrangement may be made wherein the optical constants are calculated based upon the dispersion formula or the like which represents the wavelength dependency of the dielectric constant of the material, which is encompassed in the technical scope of the present invention. Furthermore, in a case of using a dispersion formula, an arrangement may be made wherein known values are employed for optical constants, which is encompassed in the technical scope of the present invention.

[0124] While description has been made regarding an arrangement wherein a layer of  $\text{SiO}_2$  and a layer of SiGe are formed on a substrate, the present invention can be applied not only to the structure formed of the materials, but also to applications in a wide range, i.e., various structures formed of various materials with various film thicknesses. Furthermore, while description has been made regarding an arrangement wherein measurement is made using an ellipsometer with the PEM, an arrangement may be made wherein measurement is made using an ellipsometer without the PEM.

[0125] Furthermore, the present invention can be similarly applied to an arrangement wherein a substrate other than Si substrate, such as a transparent substrate formed of glass, quartz, or the like, a compound semiconductor substrate, or the like, is employed. Furthermore, the present invention is not restricted to any particular kind of substrate, but rather the present invention can be applied to a substrate with any surface state, i.e., the present invention can be applied to both smooth and rough substrates.

[0126] The dispersion formulas used for the present invention include not only the formula based upon classical mechanics or quantum mechanics and empirical formulas, but also various other formulas including other parameters, which are encompassed in the technical scope of the present invention.

[0127] While description has been made regarding an arrangement wherein all the parameters are determined at the same time by fitting, an arrangement may be made wherein a part of the parameters are determined in the following step, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0128] While description has been made regarding an arrangement wherein measurement is made using the EMA, an arrangement may be made wherein other effective medium theory is employed, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0129] While description has been made regarding a measuring method for a polycrystalline compound semiconductor layer containing the mixture of the crystalline compound semiconductors both containing the atom of interest and the amorphous compound semiconductor containing the atom of interest, the present invention can be applied to a method for a polycrystalline compound semiconductor layer which contains the crystalline compound semiconductor not containing the atom of interest, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0130] While description has been made regarding a method for determining the composition of a single layer, the present invention can be applied to a method for determining the compositions of two or more layers, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0131] While description has been made regarding a method for determining the composition of a layer formed of

the mixture of two kinds of crystalline compound semiconductor and one kind of amorphous compound semiconductor, the present invention can be applied to a method for determining the composition of a layer formed of the mixture of one or three or more kinds of crystalline compound semiconductor and one kind of amorphous compound semiconductor, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0132] Part or all of the above described methods can be performed automatically (by a computer, robot, or the like) or manually, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0133] Description has been made regarding an arrangement wherein measurement is made with an incident angle of  $75^\circ$ , but an arrangement may be made wherein measurement is made with an incident angle other than the aforementioned angle, which is also included in the technical scope of the present invention.

[0134] While description has been made regarding a method for analyzing by taking an incident angle around the nominal incident angle ( $75^\circ$ ) as a parameter, an arrangement may be made wherein analysis is made taking an incident angle around the measured incident angle as a parameter, which is also encompassed in the technical scope of the present invention.

[0135] Furthermore, an arrangement may be made wherein measurement is made with multiple incident angles automatically (Variable Angle Measurement), and analysis is made based upon all of the measured data, or based upon the data with regard to a specified angle of the aforementioned multiple incident angles, which is also encompassed in the technical scope of the present invention. Furthermore, an arrangement may be made wherein fitting is performed for all of the measured data, or for the data with regard to the specified incident angle, taking an incident angle around each measuring incident angle as a parameter, which is encompassed in the technical scope of the present invention.

## Claims

1. A measuring method for a thin film on a substrate which is to be measured, using a spectroscopic ellipsometer, said method comprising:

a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring a thin film on a substrate which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of said incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ ;

a modeling spectrum calculating step wherein a model including said substrate with  $(N_0, n_0, k_0)$ , a first layer with  $(d_1, N_1, n_1, k_1)$ , and a j-th layer with  $(d_j, N_j, n_j, k_j)$ , is formed, and modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are obtained based upon said model using reference data or a dispersion formula;

a comparative evaluating step wherein comparison is made between said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result; and

a modifying step wherein said model not satisfying said predetermined evaluation criteria is modified, and processing in said modeling spectrum calculating step and processing in said comparative evaluating step are performed again.

2. A measuring method for a thin film using a spectroscopic ellipsometer according to Claim 1, wherein evaluation of said model is performed with an evaluation criterion wherein mean square error of said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  is obtained for each model, and the model with the minimal mean square error is determined to be the best model.

3. A measuring method for a thin film using a spectroscopic ellipsometer according to Claim 1, wherein simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  are calculated with an incident angle  $\phi_k$  as a parameter around said nominal incident angle  $\phi_0$  used in said spectrum measuring step, in said model simulation spectrum calculating step;

and wherein a comparison is made between said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to said modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result in said comparative evaluating step.

4. A composition determining method for a compound semiconductor layer wherein the surface of a compound semiconductor layer formed on a substrate is measured using a spectroscopic ellipsometer, and the composition ratios x and y of said compound semiconductor layer formed on said substrate are determined, said composition determining method comprising:

a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring a thin film on a substrate

which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of said incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ ;

a modeling spectrum calculating step wherein a model including said substrate with  $(N_0 (n_0, k_0))$ , and  $j$ -th layers with  $(d_j, N_j (n_j, k_j))$ , is formed, and modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  are obtained based upon said model;

a comparative evaluating step wherein comparison is made between said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result ( $d, n, k$ , and the composition ratio are determined); and

a modifying step wherein said model not satisfying said predetermined evaluation criteria is modified, and processing in said modeling spectrum calculating step and processing in said comparative evaluating step are performed again.

5. A composition determining method for a compound semiconductor layer on a substrate according to Claim 4, wherein evaluation of said model is performed with an evaluation criterion wherein mean square error of said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_M(\lambda_i)$  and  $\Delta_M(\lambda_i)$  is obtained for each model, and the model with the minimal mean square error is determined to be the best model.

6. A composition determining method for a compound semiconductor layer on a substrate according to Claim 4, wherein simulation spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  are calculated with an incident angle  $\phi_k$  as a parameter around said nominal incident angle  $\phi_0$  used in said spectrum measuring step, in said model simulation spectrum calculating step;

and wherein a comparison is made between said measured spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  and said modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$ , and the structure corresponding to said modeling spectra  $\Psi_{Mk}(\lambda_i)$  and  $\Delta_{Mk}(\lambda_i)$  satisfying predetermined evaluation criteria is determined as the measured result in said comparative evaluating step.

7. A composition determining method for a compound semiconductor layer on a substrate according to Claim 4, wherein said composition determining processing is performed for a compound semiconductor layer formed of SiGe, AlGaAs, InGaAsP, InGaAs, InAlAs, InGaP, AlGaInP, AlGaInAs, AlGaAsSb, InAsSb, HgCdTe, ZnMgSSe, ZnSSe, ZnCdSe, ZnMnSe, ZnFeSe, or ZnCoSe.

8. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer, comprising:

a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring said polycrystalline compound semiconductor layer with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of said incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ ; and

a first analyzing stage including:

a first step for forming a plurality of models including said substrate with the complex refractive index of  $(N_0 (n_0, k_0))$  and layers with the complex refractive indexes of  $(N_1 (n_1, k_1))$ ,  $(N_2 (n_2, k_2))$ , and so on, and with film thicknesses, wherein the complex refractive index of said polycrystalline compound semiconductor layer is calculated based upon an assumption that said polycrystalline compound semiconductor layer is formed of the mixture of crystalline compound semiconductor containing the atom of interest, amorphous compound semiconductor containing said atom of interest, and crystalline compound semiconductor not containing said atom of interest,

a second step for obtaining parameters of a dispersion formula for said unknown amorphous compound semiconductor by performing fitting with said film thicknesses and the volume fraction as variables,

a third step for selecting the result with the minimal mean square error and the minimal volume fraction of said amorphous compound semiconductor from said fitting results, and

a fourth step for selecting the result with the minimal mean square error and the minimal volume fraction of said amorphous compound semiconductor from said best results from a plurality of models.

9. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to Claim 8, said analyzing step comprising:

said first analyzing stage;

a second analyzing stage including:

a first step for obtaining the film thickness and the volume fraction of said polycrystalline compound semiconductor layer or other layers by performing fitting based upon the best model obtained in said step 4 in said first analyzing stage,

a second step for evaluating said fitting results, and

a third step for storing said evaluated results; and

a calculating step for calculating the composition of the atom of interest based upon the volume fraction of said polycrystalline compound semiconductor layer and the composition ratio of said atom of interest contained in said polycrystalline compound semiconductor layer.

10. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to either Claim 8 or Claim 9, wherein making an assumption that said polycrystalline compound semiconductor layer is formed of the mixture of a crystalline component (known reference data can be used) and an amorphous component, the composition ratio of said polycrystalline compound semiconductor is obtained based upon the composition ratio and the volume fraction of said corresponding crystalline component;

and wherein making an assumption that said polycrystalline compound semiconductor layer is formed of two kinds of crystalline compound semiconductor a1 and a2, which contain two kinds of atoms P and Q with different composition ratios (X) of the atom of interest Q, and one kind of amorphous compound semiconductor b containing said atom of interest Q, i.e., said polycrystalline compound semiconductor layer is formed of a1 formed of  $P_{(1-x_1)}Q_{x_1}$  with the volume fraction of  $Vf_1$ , a2 formed of  $P_{(1-x_2)}Q_{x_2}$  with the volume fraction of  $Vf_2$ , and b formed of R with the volume fraction  $Vf_3$ , the concentration of said atom of interest contained in said polycrystalline compound semiconductor is calculated in a concentration calculation step with the expression

{Concentration of the atom of interest contained in polycrystalline

compound semiconductor =  $(X_1 \cdot Vf_1 + X_2 \cdot Vf_2) \cdot 100 / (Vf_1 + Vf_2)$  [atomic %]}.

11. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor according to any of Claims 8 through 10, wherein approximate calculation is performed making an assumption that the composition ratio of said amorphous component of said polycrystalline compound semiconductor is the same as the effective composition ratio of said crystalline component thereof.

12. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to any of Claims 8 through 10, wherein said a1 represents crystalline SiGe with Ge concentration of  $x_1$  ( $Si_{(1-x_1)}Ge_{x_1}$ ) and with the volume fraction of  $Vf_1$ , said a2 represents crystalline SiGe with Ge concentration of  $x_2$  ( $Si_{(1-x_2)}Ge_{x_2}$ ) and with the volume fraction of  $Vf_2$ , and said b represents amorphous SiGe with the volume fraction of  $Vf_3$ .

13. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to any of Claims 8 through 10, further comprising:

a spectrum measuring step for obtaining spectra  $\Psi_E(\lambda_i)$  and  $\Delta_E(\lambda_i)$  by measuring said polycrystalline compound semiconductor layer on a substrate which is to be measured with various wavelengths of incident light, which represent the change in polarization of said incident light and the reflected light for each wavelength  $\lambda_i$ ; and a second step wherein processing up to said first step of said second analyzing stage described in Claim 9 is performed for a plurality of measurement conditions (Zi) which can be anticipated, and the model with the minimal mean square error, or the model with the minimal mean square which is in a predetermined range between the predetermined minimal and maximal values of the film thickness, parameters of the dispersion formula, volume fraction, or incident angle, is selected from the results obtained for said plurality of measurement conditions.

14. A composition determining method for polycrystalline compound semiconductor using a spectroscopic ellipsometer according to any of Claims 8 through 10, or Claim 13, wherein the mean square errors of the fitting results and measured values are obtained, and the minimal mean square error, or the minimal mean square error of which the corresponding value is in a predetermined range between the predetermined minimal and maximal values of the film thickness, parameters of the dispersion formula, volume fraction, or incident angle, is selected as the minimal mean square error value in steps for selecting the result with the minimal error in said first and second analyzing stages.

FIG. 1

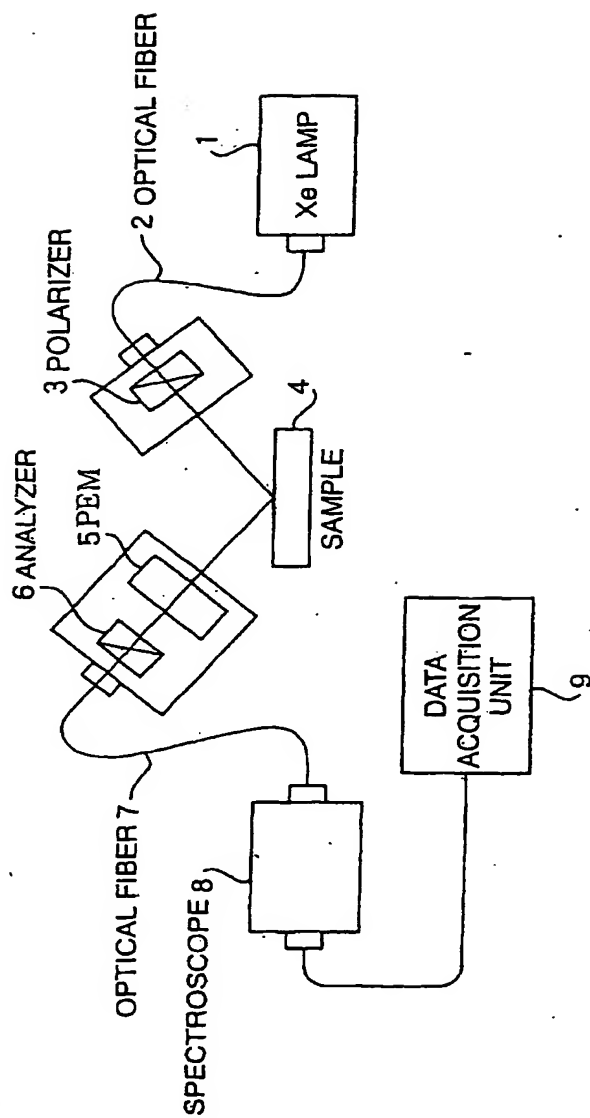


FIG. 2

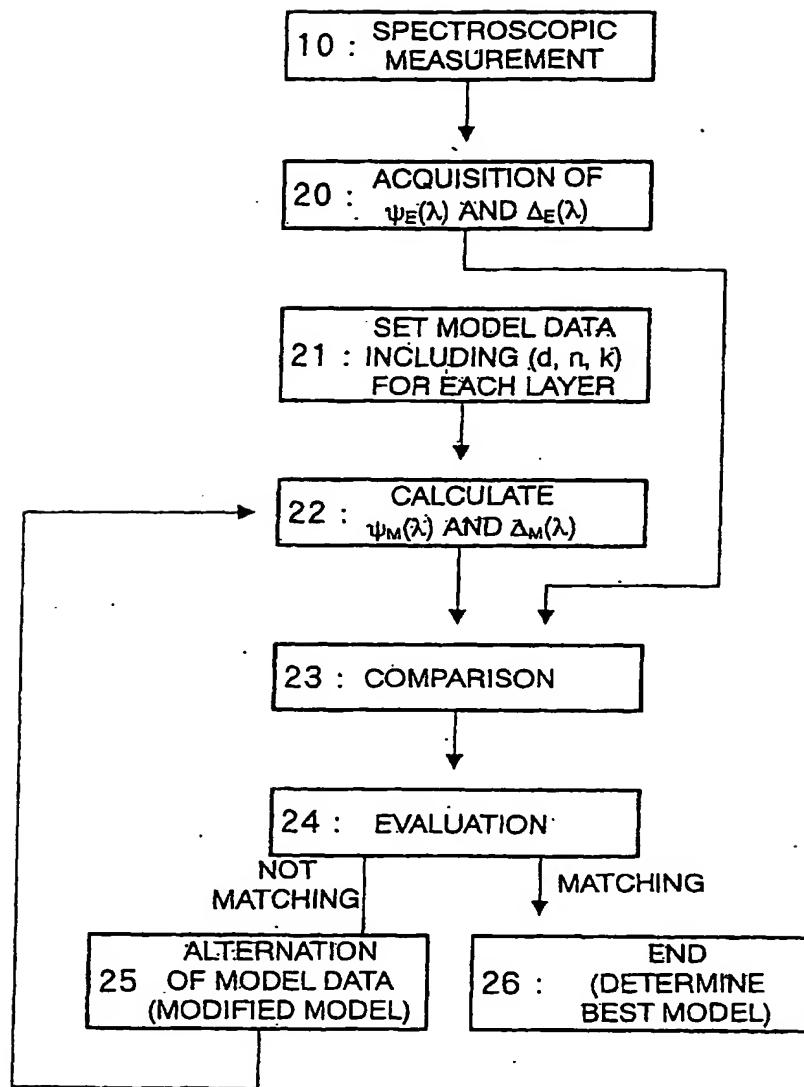


FIG. 3

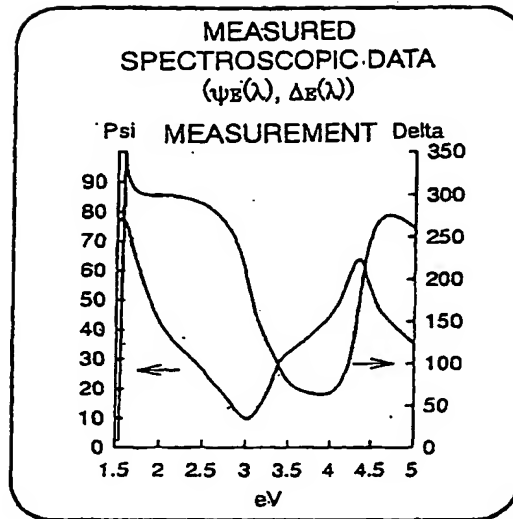
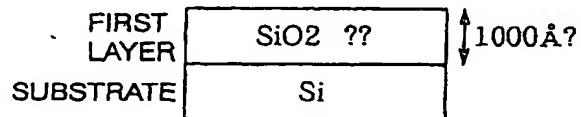


FIG. 4

MODEL IS FORMED SO AS TO SIMULATE  
THE ACTUAL STRUCTURE OF THE SAMPLE.

- MATERIAL OF THE SUBSTRATE
- THICKNESS (d) OF EACH LAYER
- OPTICAL CONSTANTS OF EACH LAYER  
( $n$ ,  $k$  OR  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$ )
- COMPOSITION OF EACH LAYER

(EXAMPLE)



MODEL IS FORMED TAKING THESE ITEMS AS PARAMETERS  
AND USING AN EXPRESSION WHICH REPRESENTS THE  
WAVELENGTH DEPENDENCY OF DIELECTRIC CONSTANT (DSP\*).

DSP\*: DISPERSION FORMULA

FIG. 5

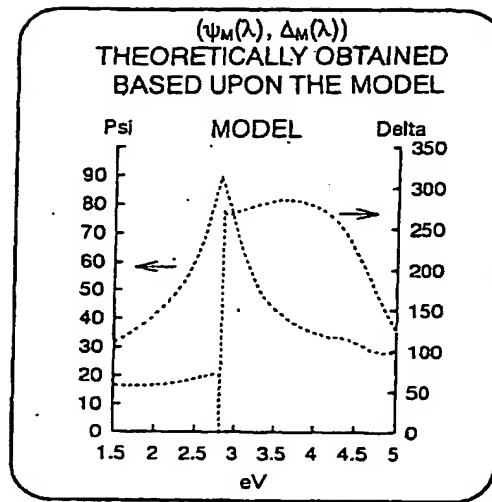


FIG. 6

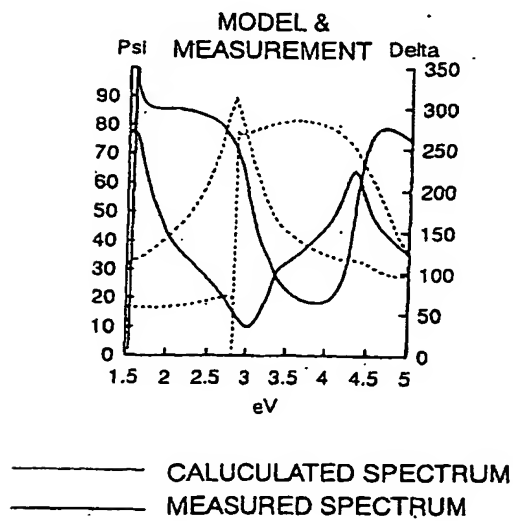




FIG. 7

FITTING IS PERFORMED FOR  $d$  AND THE PARAMETERS OF DSP SO THAT THE DIFFERENCE BETWEEN  $(\psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  AND  $(\psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  EXHIBITS THE MINIMUM USING THE LEAST SQUARE METHOD.

DETERMINATION IS MADE WHETHER OR NOT THE MODEL SUBJECTED TO FITTING MATCHES THE MEASURED DATA.

FIG. 8

THE MODEL IS MODIFIED BY CHANGING MODEL STRUCTURE OR/AND CHANGING OR ADDING MATERIAL.

(EXAMPLE)

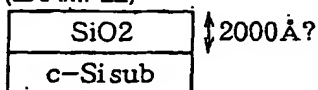


FIG. 9

$n$  AND  $k$  ARE OBTAINED BASED UPON CALCULATED DSP PARAMETERS.

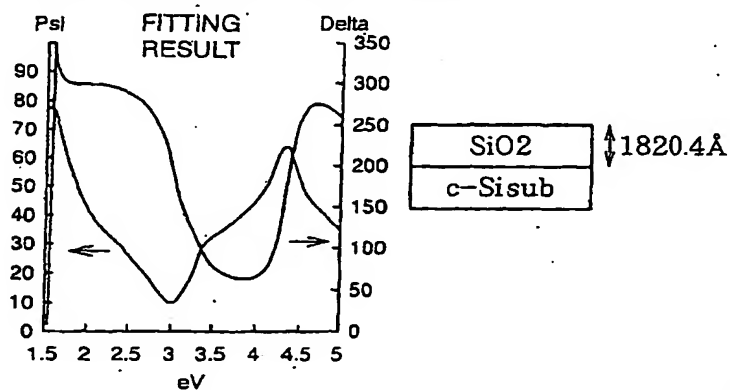


FIG. 10

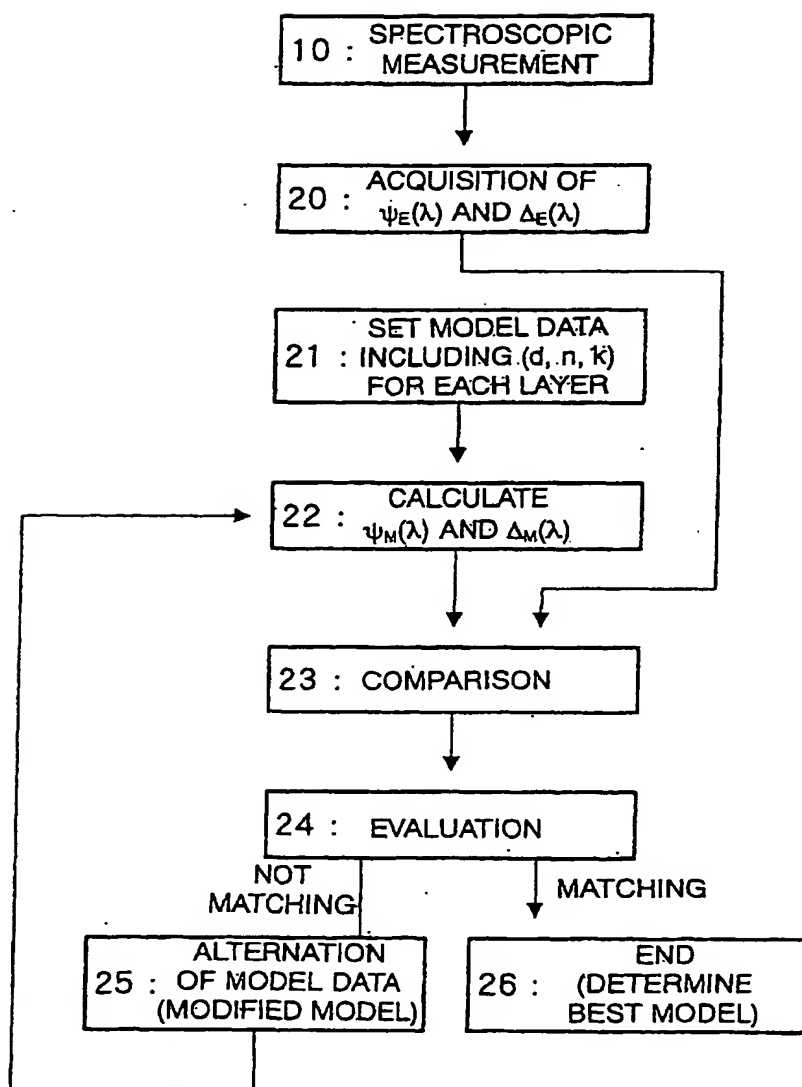


FIG. 11

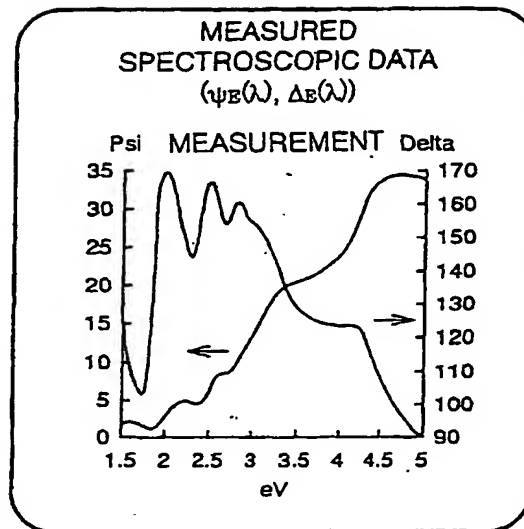


FIG. 12

MODEL IS FORMED SO AS TO SIMULATE  
THE ACTUAL STRUCTURE OF THE SAMPLE.

- MATERIAL OF THE SUBSTRATE
  - THICKNESS (d) OF EACH LAYER
  - OPTICAL CONSTANTS OF EACH LAYER ( $n$ ,  $k$  OR  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_i$ )
  - COMPOSITION OF EACH LAYER
- (EXAMPLE)
- |              |                    |                              |
|--------------|--------------------|------------------------------|
| SECOND LAYER | NATIVE OXIDE FILM? | $\updownarrow$ 20Å?<br>800Å? |
| FIRST LAYER  | SiGe( $x=0.15$ ??) |                              |
| SUBSTRATE    | Si                 |                              |

MODEL IS FORMED TAKING THESE ITEMS AS PARAMETERS.

FIG. 13

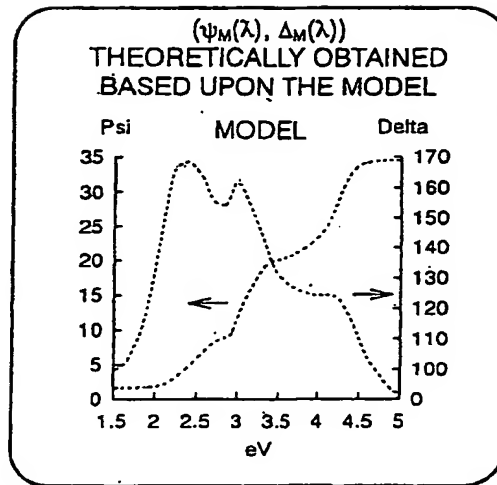


FIG. 14

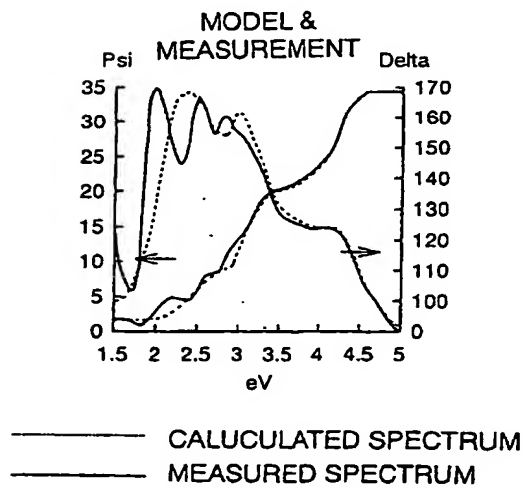


FIG.15

FITTING IS PERFORMED FOR  $d$  AND THE PARAMETERS OF DSP SO THAT THE DIFFERENCE BETWEEN  $(\psi_E(\lambda), \Delta_E(\lambda))$  AND  $(\psi_M(\lambda), \Delta_M(\lambda))$  EXHIBITS THE MINIMUM USING THE LEAST SQUARE METHOD.

DETERMINATION IS MADE WHETHER OR NOT THE MODEL SUBJECTED TO FITTING MATCHES THE MEASURED DATA.

FIG.16

THE MODEL IS MODIFIED BY CHANGING MODEL STRUCTURE OR/AND CHANGING OR ADDING MATERIAL

(EXAMPLE)

NATIVE OXIDE FILM?	20 Å?
SiGe(x=0.2?)	2000 Å?
c-Si sub	

FIG.17

$d$ ,  $n$ ,  $k$ , AND COMPOSITION RATIOS ARE OBTAINED.

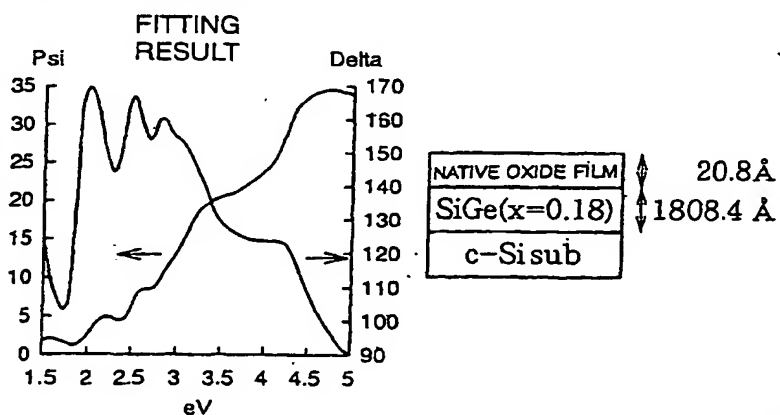


FIG. 18

MODEL

NATIVE OXIDE FILM
$\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$
Si SUBSTRATE

INCIDENT ANGLE	FILM THICKNESS	Ge CONCENTRATION Ge (%)	$\chi^2$
74.85	1100.4	7.7876	0.6292
74.86	1100.9	7.8474	0.5997
74.87	1101.0	7.9553	0.5727
74.88	1100.9	8.0229	0.5483
74.89	1100.5	8.1347	0.5263
74.90	1100.8	8.2296	0.5067
74.91	1100.6	8.3544	0.4897
74.92	1100.8	8.4480	0.4752
74.93	1100.8	8.5442	0.4632
74.94	1100.7	8.6287	0.4528
74.95	1100.4	8.7327	0.4468
74.96	1100.4	8.8289	0.4424
74.97	1100.3	8.9277	0.4406
74.98	1099.7	9.1162	0.4416
74.99	1100.5	9.1357	0.4445
75.00	1100.2	9.2215	0.4503

FIG. 19

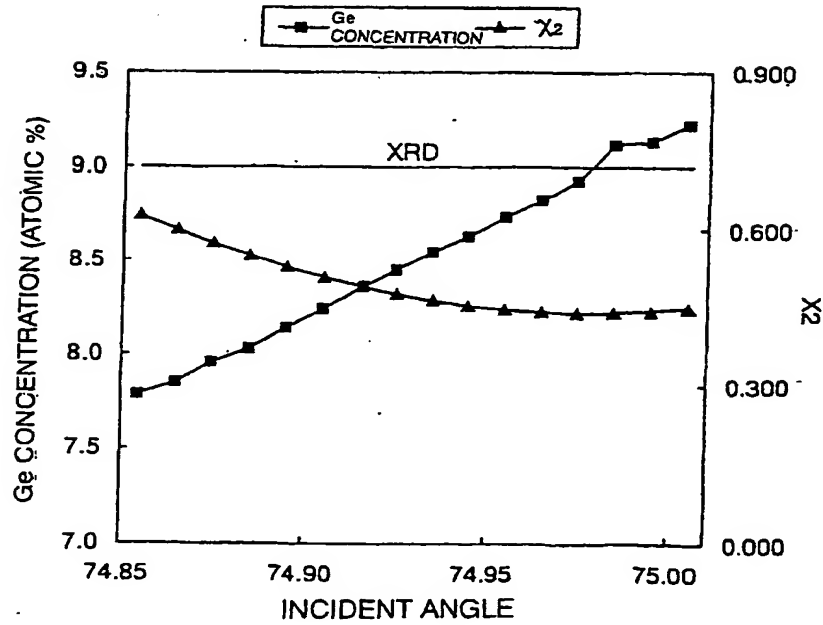


FIG. 20

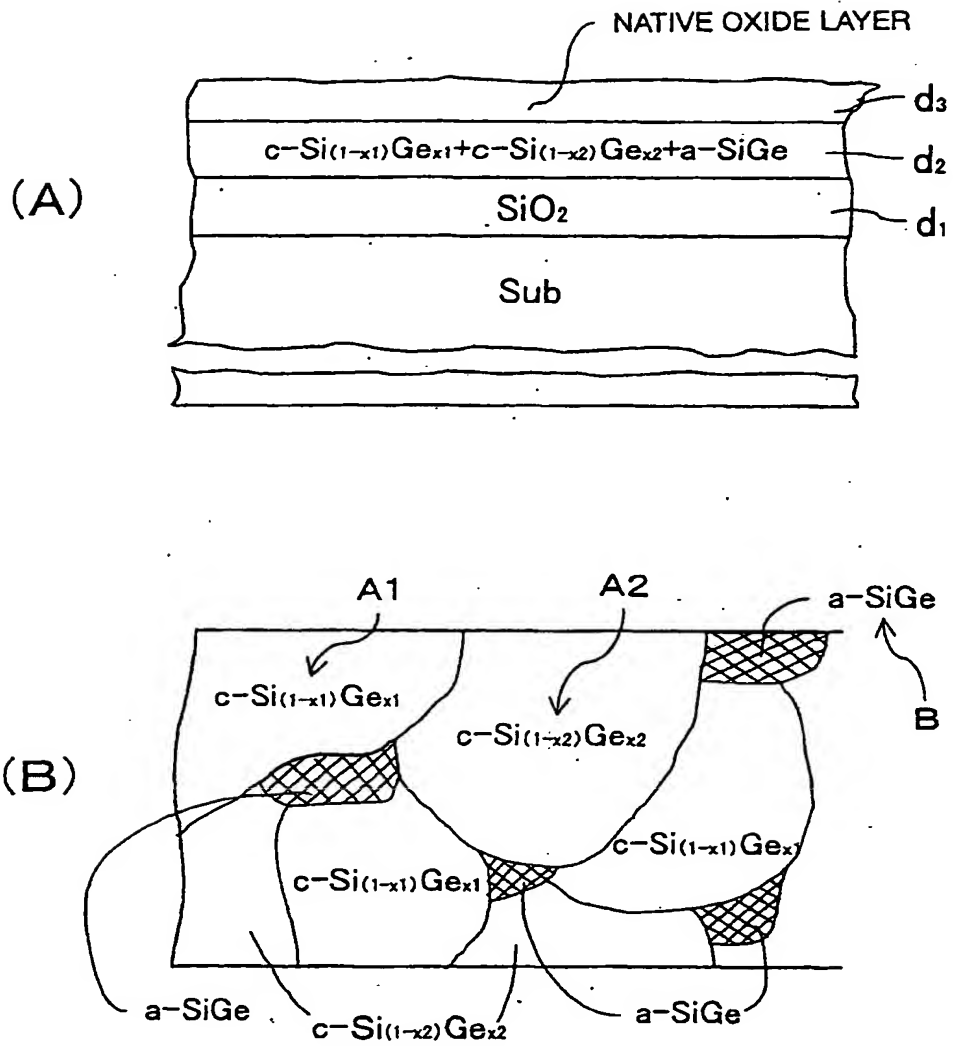
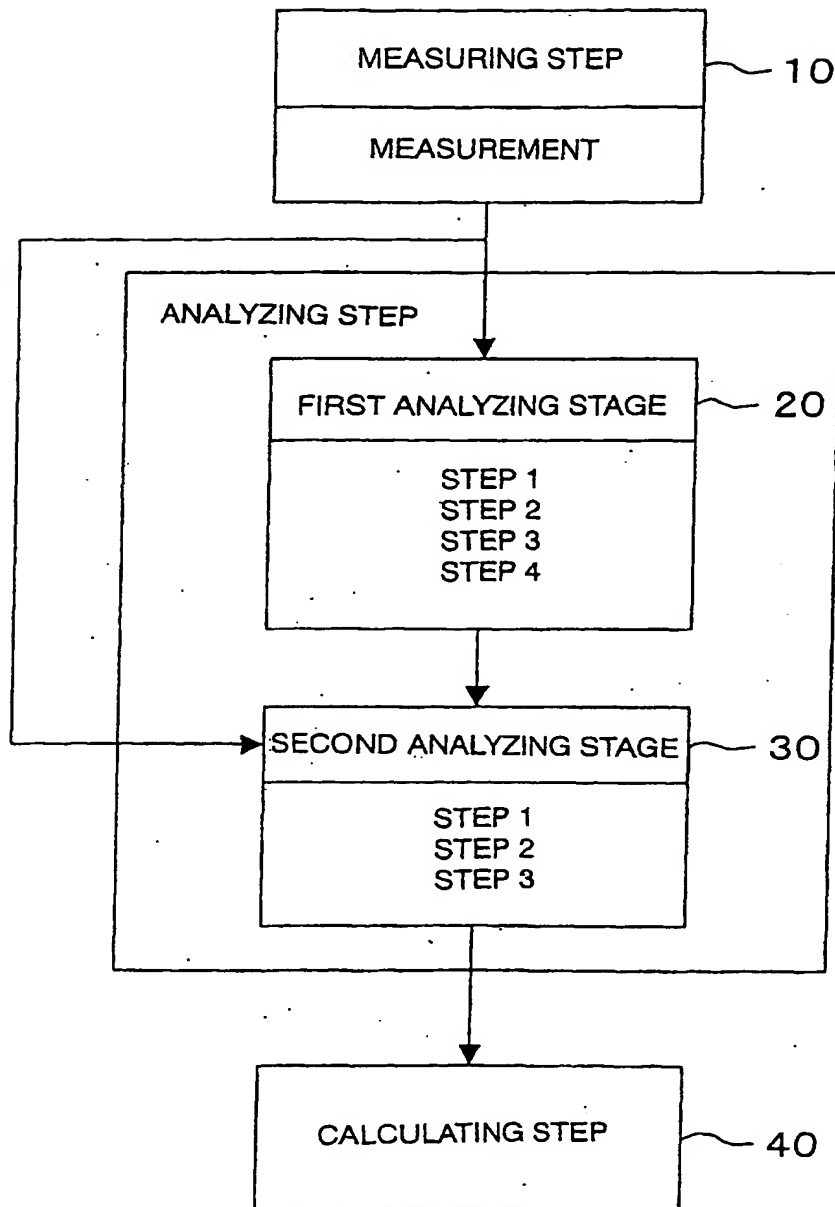


FIG. 21





## FIG. 22

## ANALYZING STEP :

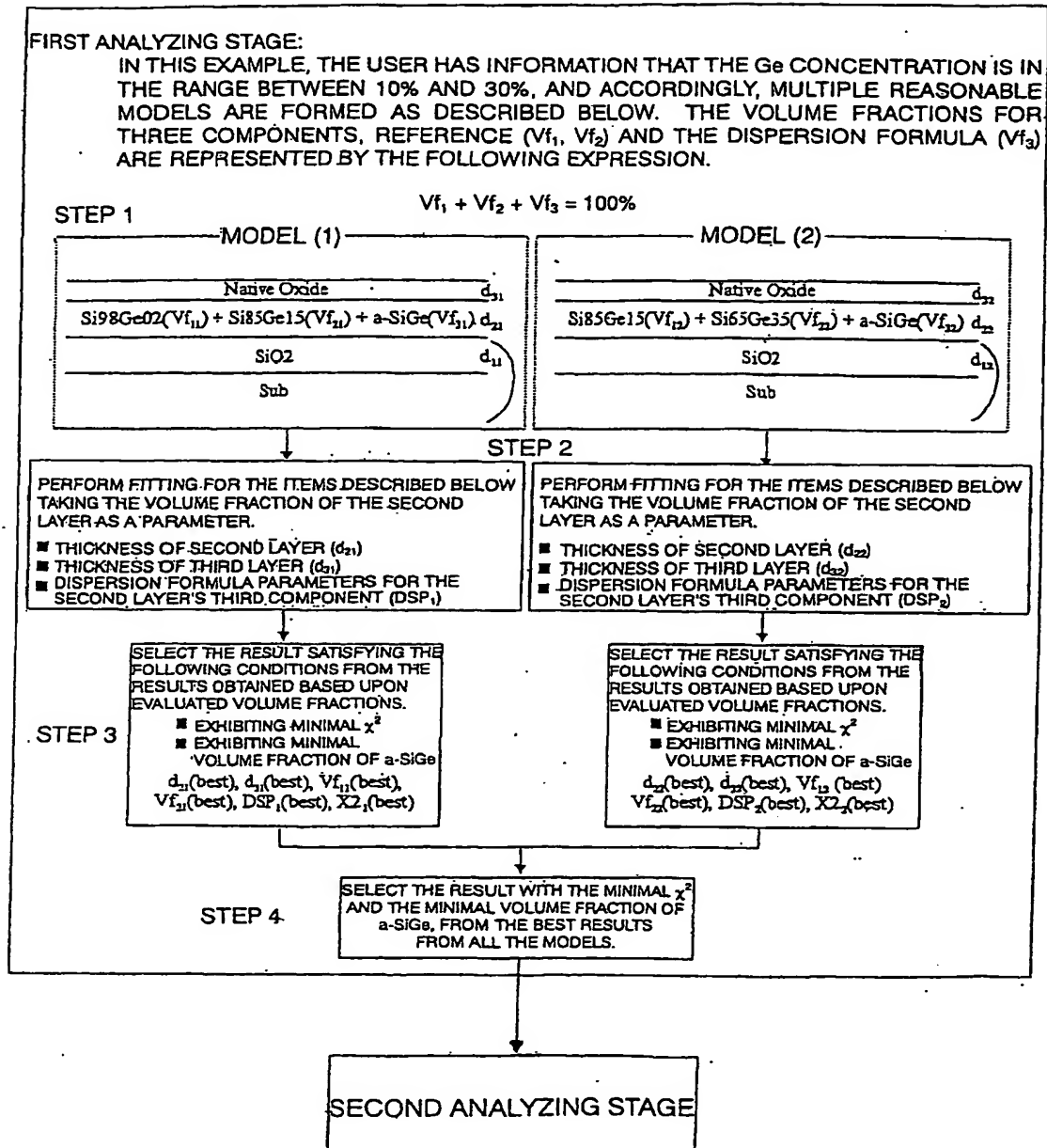
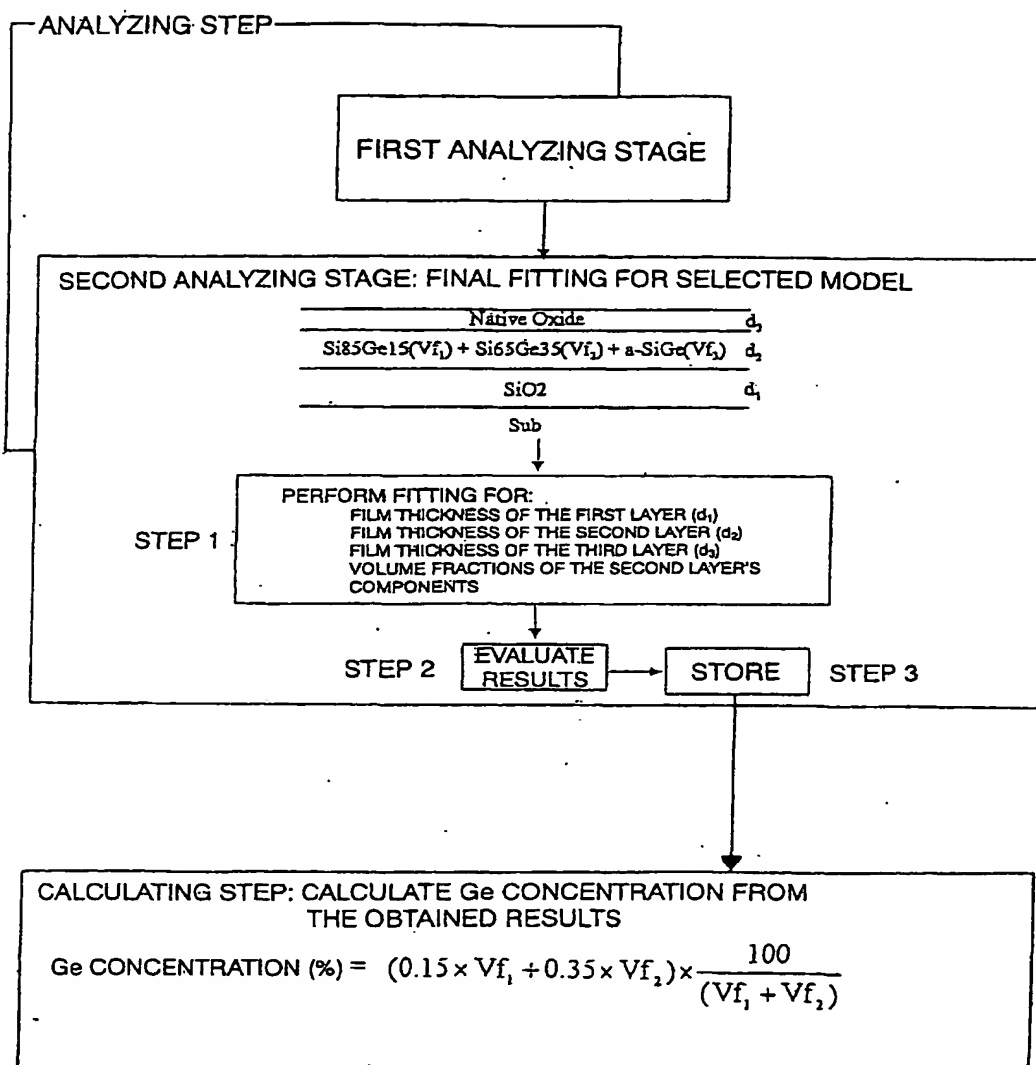


FIG. 23



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04932

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> G01N21/21, G01J4/04  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> G01N21/00-21/01, 21/17-21/61, G01J4/00-4/04  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JOIS		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-123135 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Full text (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-118903 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 27 April, 2001 (27.04.01), Full text (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7
A	JP 9-218133 A (NEC Corp.), 19 August, 1997 (19.08.97), Full text (Family: none)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 25 June, 2002 (25.06.02)		Date of mailing of the international search report 09 July, 2002 (09.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04932

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2002-76083 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text (Family: none)	8-14
Y	Readout, No.21, 20 September, 2000(20.09.00), pages 26 to 30	1, 2, 4, 5, 7
Y	Vacuum Vol.60, No.4, March 2001, pages 419 to 424	1, 2, 4, 5, 7
A	The Solid Films, 313/314(1998), pages 124 to 127	1-7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)